ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 NOVEMBRE 1929.

PRÉSIDENCE DE M. Léon LECORNU.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **T. Bonnesen**, professeur de l'Université de Copenhague, qui assiste à la séance.

NÉCROLOGIE. — *Notice sur Sir Ray Lankester, associé étranger de l'Académie* (1). Note de M. **L. Mangin**.

Sir Ray Lankester, associé étranger de l'Académie des Sciences, membre de la Société Royale de Londres, était l'un des plus grands zoologistes de notre époque.

Il se destinait à la paléontologie et a publié une magistrale étude sur ces êtres singuliers des temps dévoniens désignés sous le nom de *Poissons cuirassés*.

Il résolut le premier l'énigme des animaux à chlorophylle tels que certains Infusoires, Hydres et Vers. Il montra, et les recherches ultérieures ont confirmé ses vues, que la chlorophylle n'est pas un produit de leur activité, elle appartient à des algues vivant en commensales.

S'orientant définitivement vers la zoologie, il a étudié de nombreux problèmes et abouti à des conceptions nouvelles.

Il a établi la phylogénie des Arthropodes en partant des Limules et des Trilobites et ruiné la vieille division en Arthropodes terrestres et aquatiques. Chez les Vers, et notamment chez les Vers de terre, il a insisté sur l'importance des néphridies qui devaient fournir la base de toute une belle théorie

---

(1) Le décès de Sir Ray Lankester a été annoncé dans les *Comptes rendus* du 26 août.

sur l'origine des Vertébrés. Ses contributions à l'embryogénie des Mollusques ne sont pas moins importantes, à une époque où l'embryogénie naissante n'avait encore fixé ni ses méthodes ni ses doctrines.

On lui doit, chez les Vertébrés, une monographie importante de l'*Amphioxus*. Il a montré que les liaisons des Poissons et des Batraciens s'établissent par les formes inférieures, contrairement aux idées préconçues; que l'Okapi, superbe ruminant découvert au Congo belge, avait une étroite parenté avec l'*Helladotherium*, exhumé par Gaudry du sol de la Grèce et que l'on croyait éteint depuis le Miocène.

Dans tous ces domaines, Ray Lankester a marqué sa forte empreinte. Professeur remarquable dans un collège d'Oxford, Directeur du Bristish Museum, partout il s'est révélé un maître, attirant auprès de lui de nombreux élèves devenus des maîtres à leur tour.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur le dosage du soufre et du phosphore dans les plantes.* Note de MM. **Gabriel Bertrand** et **L. Silberstein**.

Les dosages du soufre et du phosphore contenus dans les espèces vivantes, végétales ou animales, sont des opérations minutieuses que l'on a presque toujours eu le tort de pratiquer sur les cendres. Divers auteurs, notamment Berthelot et André ([1]), ont bien fait remarquer qu'une partie des métalloïdes cités disparaissait par l'action du feu, mais on a tellement pris l'habitude, pour éviter l'emploi de méthodes longues et difficiles, de s'en tenir à l'analyse de la partie minérale laissée par la calcination, que l'on ne peut pas encore se rendre un compte exact, par exemple, malgré le nombre considérable de documents publiés, des proportions de soufre et de phosphore qui existent dans les plantes ou les organes des plantes.

Pour être fixé d'une manière aussi précise que possible sur la teneur en soufre de la matière végétale, nous avons utilisé la méthode autrefois proposée par l'un de nous pour le dosage du soufre contenu dans le caoutchouc ([2]), méthode que nous avions déjà appliquée au dosage du même élément dans la terre arable ([3]).

([1]) *Ann. Chim. Phys.*, 6e série, **15**, 1888, p. 119 et 128, et *Comptes rendus*, **128**, 1899, p. 17.

([2]) Gabriel Bertrand, *Le caoutchouc et la gutta-percha*, **4**, 1907, p. 1201.

([3]) *Bull. Soc. chim.*, 4e série, **41**, 1927, p. 950 et 1380.

En conséquence, deux échantillons de 10^g [1], provenant de plantes ou parties de plantes recueillies avec soin, lavées puis essorées avec du papier à filtre, ont été traités dans un petit ballon de 125 à 150^{cm^3}, le premier à l'état frais, le second après dessiccation à la température de $+100°$, par 15^{cm^3} d'acide azotique fumant, préalablement redistillé et vérifié exempt d'acide sulfurique. On a agité vivement, aussitôt l'acide versé sur la substance organique, pour assurer un mélange intime et pour éviter une inflammation possible, du moins avec l'échantillon desséché. Lorsque, après quelque temps de contact à la température ordinaire, la première réaction a été calmée, on a chauffé au bain-marie, doucement d'abord, jusqu'à dissolution complète et cessation d'effervescence. A partir de cette phase, l'opération a été continuée exactement comme s'il s'était agi de doser le soufre dans du caoutchouc ou de la terre arable : évaporation à consistance pâteuse, saturation de l'acidité par le carbonate de sodium, addition de mélange nitro-alcalin, fusion au four électrique, etc.

Parallèlement, nous avons préparé les cendres d'un troisième échantillon de 10^g par chauffage progressif au four à moufle jusqu'à la température du rouge naissant, à peine visible. Ces cendres, qui étaient restées légères jusqu'à la fin, sans fusion, ont été additionnées d'une quantité de mélange nitro-alcalin égale à celle qui avait servi dans les deux dosages précédents, puis chauffées au four électrique, de manière à rendre les conditions de précipitation par le baryum comparables dans les trois dosages.

Les résultats de ces expériences, résumés dans le tableau I ci-après démontrent que :

1° En général, les teneurs en soufre sont les mêmes dans les échantillons frais et dans les échantillons desséchés, les petites différences trouvées en plus ou en moins trouvant leur explication dans l'inégalité de composition des matériaux soumis aux analyses et pouvant rentrer dans l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales [2]. Il n'y a eu de différence manifeste que dans le cas du bulbe d'oignon où une certaine quantité d'essence sulfurée s'est produite et volatilisée pendant la dessiccation.

2° La proportion de soufre qui reste dans les cendres est toujours très inférieure à celle qui existe dans la plante. Malgré les soins pris pour la calcination [3], les pertes se sont élevées de 43,8 à 76,1 pour 100.

---

(1) Correspondant à environ 1 à 3^g de matières sèches. Dans le cas de la graine de froment on a opéré sur 2^g.

(2) On remarquera en effet que, dans les expériences où l'on opérait sur des échantillons de 10^g, une différence de 1^{mg} de soufre par rapport à 100^g de substance végétale ne correspondait qu'à la pesée de $0^{mg},73$ de sulfate de baryum. Dans les expériences sur la graine de froment, où les prises d'échantillon était de 2^g, la différence relative de 1^{mg} de soufre ne correspondait même plus qu'à une pesée de $0^{mg},15$ du sel barytique.

(3) Quand on chauffe plus fortement que nous l'avons fait, les sels alcalins entrent en fusion, retardent ou empêchent la combustion du charbon. Celui-ci agit alors comme réducteur : des sulfates passent à l'état de sulfures qui, dans la suite, par oxydation, laissent dégager de l'anhydride sulfureux. Cette cause de perte avait déjà été signalée en 1849, par Caillat (*Comptes rendus*, 29, 1849, p. 137).

TABLEAU I.

Noms des éhantillons analysés.	Soufre trouvé pour 100 de substances fraîches en opérant sur : l'échantillon frais.	l'échantillon sec.	les cendres.	Soufre perdu par calcination.
	mg	mg	mg	pour 100.
Colza (*Brass. nap. ol.* D. C.), partie aérienne en fleurs	125,2	125,5	70,4	43,8-43,9
Pomme de terre (*Sol. tub.* L.), tubercule entier	27,7	28,3	14,8	46,5-47,7
Trèfle commun (*Trif. prat.* L.), partie aérienne	54,5	55,1	27,7	49,2-49,7
Froment (*Trit. sat.* L.), graine	155,2	145,6	74,8	51,8-48,6
Mâche (*Valer. olit.* Poll.), partie aérienne	35,3	33,1	16,3	53,9-50,8
Luzerne (*Medic. sat.* L.), partie aérienne fleurie	88,4	85,7	39,8	55,0-53,6
Pissenlit (*Tarax. off.* Wigg.), partie aérienne fleurie	98,3	97,9	43,7	55,5-55,3
Oignon (*All. cep.* L.), bulbe	66,2	51,8	15,8	76,1-69,5

Pour la détermination exacte du soufre contenu dans les substances végétales, il faut donc renoncer complètement à opérer sur les cendres. On devra détruire les matières organiques par une méthode, telle que celle rappelée plus haut, qui respecte la totalité du métalloïde engagé dans les tissus. On pourra, en général, utiliser les substances examinées aussi bien à l'état sec qu'à l'état frais; toutefois, dans le cas de plantes à essences sulfurées, provenant de Crucifères, de Liliacées ou de familles voisines, il sera plus exact ou tout au moins plus sûr d'opérer directement sur les matériaux frais.

Nous avons entrepris la même recherche comparative au sujet du phosphore.

Pour cela, nous avons pris trois échantillons de 10^g (¹) des plantes ou parties de plantes étudiées ci-dessus : le premier a été oxydé à l'état frais par l'acide azotique fumant et la fusion alcaline, comme pour un dosage de soufre; le second a été desséché à $+100^o$ avant de subir cette oxydation; le troisième, enfin, a été passé au four à moufle, puis fondu avec le mélange salin employé en quantité égale à celle qui se trouvait dans les deux expériences précédentes.

Quand la fusion alcaline a été terminée, on a laissé refroidir le creuset; on a placé celui-ci, à moitié rempli d'eau, sur un bain-marie et l'on a chauffé jusqu'à désagrégation complète de la masse fondue. La solution a été filtrée dans un matras, le précipité

(¹) Ou de 2^g pour la graine de froment.

lavé, d'abord avec 10$^{cm^3}$ d'eau, puis avec 5$^{cm^3}$ d'acide acétique au $\frac{1}{10}$ pour dissoudre les sels alcalino-terreux, lesquels ont été recueillis également dans le matras. Après égouttage, on a mis le filtre et son contenu dans le creuset; on a séché, brûlé le filtre, ajouté 3^{g} de mélange alcalin, chauffé jusqu'à fusion que l'on a maintenu 10 à 15 minutes, en brassant avec le fil de nickel. Après refroidissement, on a traité la masse fondue par l'eau, comme la précédente, en recueillant la solution toujours dans le même matras.

Finalement, l'alcalinité du liquide a été neutralisée au papier de tournesol avec de l'acide chlorhydrique, on a ajouté 5$^{cm^3}$ d'acide acétique au $\frac{1}{10}$, amené à 125$^{cm^3}$, titré l'acide phosphorique à l'urane et calculé en phosphore ([1]).

Les résultats fournis par ces nouvelles expériences et rassemblés dans le second tableau, établissent que :

1° Les teneurs en phosphore des échantillons frais se retrouvent quand on opère sur les échantillons desséchés, aux petites différences près dont nous avons donné l'origine à propos du soufre.

2° Il y a perte de phosphore pendant la calcination, mais que cette perte est beaucoup moins grande que celle du soufre dans les mêmes conditions. Il n'a disparu en effet dans nos expériences, que de 0,2 à 7,0 pour 100 du phosphore contenu dans la matière végétale ([2]).

Tableau II.

Noms des échantillons analysés.	Phosphore trouvé pour 100 de substances fraîches en opérant sur l'éch. frais.	l'éch. sec.	les cendres.	Phosphore perdu par calcination.
	mg	mg	mg	pour 100.
Pomme de terre, tubercule entier	53,8	54,9	53,7	0,2-2,0
Mâche, partie aérienne............	73,3	73,2	72,1	1,6-1,5
Pissenlit, partie aérienne fleurie......	70,9	72,0	69,6	1,8-3,3
Trèfle commum, partie aérienne......	61,0	61,1	59,9	1,8-1,9
Froment, graine....................	402,6	415,4	390,4	3,0-6,0
Colza, partie aérienne fleurie	70,8	69,5	68,4	3,4-1,8
Luzerne, partie aérienne fleurie......	100,0	103,8	96,4	3,6-7,1
Oignon, bulbe......................	58,6	56,2	56,1	4,3-0,2

Les manières très différentes de se comporter du soufre et du phosphore pendant la calcination proviennent évidemment de ce qu'une grande partie du soufre est engagée dans des combinaisons purement organiques, notamment des combinaisons à noyau cystinéique, tandis que le phosphore est

([1]) Comme nous l'avons vérifié par des expériences de contrôle, ni la silice, ni le calcium n'influencent le dosage du phosphore par cette méthode.

([2]) Vu la petitesse des chiffres, il ne s'agit évidemment ici que d'une approximation.

toujours lié à de l'oxygène, sous forme de reste phosphorique, même dans les combinaisons carbonées telles que la phytine, la lécithine ou les acides nucléiques. En calcinant avec précaution, à température relativement basse, de façon à obtenir des cendres poreuses et légères, on évite presque complètement la réduction des phosphates et, par suite, la perte de phosphore.

Nous montrerons prochainement, par un exemple, que les résultats exposés dans ce Mémoire ne présentent pas seulement de l'intérêt au point de vue de la chimie végétale théorique, mais aussi de la pratique agricole.

MINÉRALOGIE. — *Sur les étincelles qui jaillissent des stalactites frappées violemment avec un outil d'acier.* Note de M. **J.-A. Le Bel.**

J'avais observé depuis longtemps le curieux phénomène mentionné dans le titre de cette Note sur les stalactites de ma grotte des Eyzies en Dordogne, et je ne doutais pas qu'il soit dû à la présence de grains de quartz inclus dans la roche; mais tout récemment, j'ai fait dissoudre un morceau assez important de stalactite, et à mon très grand étonnement, il n'est resté aucune matière dure.

J'ai renouvelé mon essai avec une stalactite provenant des grottes célèbres de Han-sur-Lesse (Belgique), et d'un autre côté M. Viré l'a observé sur les stalactites de la grotte de La Cave près Rocamadour; il est assez probable que le phénomène est général dans toutes les formations de stalactites. Il y a lieu de l'attribuer à un phénomène de triboluminescence, car le carbonate de calcium est une matière plutôt tendre.

Je profite de cette occasion pour signaler que les stalagmites de ma grotte des Eyzies sont souvent inclinées, ce qui donne lieu à des sortes de buissons qu'on appelle buissons de corail; mais la formation la plus curieuse est celle qu'on appelle corne de cerf, dont les branches très minces décrivent parfois des demi-cercles complets. Ces formations sont extrêmement rares, et ne se produisent plus aujourd'hui parce que l'air des grottes est devenu trop sec. J'ai remis à M. A. Lacroix, au Muséum, un bel échantillon de corne de cerf représentant le type de ce genre de stalactite.

GÉOPHYSIQUE. — *Sur les mesures de températures dans les sondages.* Note de MM. **G. Friedel** et **V. Maikowsky**.

Pour ces mesures, l'emploi des thermomètres à maxima ordinaires, du type médical ou autres, est à rejeter, à cause du danger de déplacement de l'index dans les manœuvres de remontée. Il vaut mieux, d'ailleurs, éviter d'employer des thermomètres fermés alors qu'on les immerge sous 1000 ou 1500^{m} d'eau et plus, ce qui oblige à les enfermer dans une boîte d'acier à la fois très solide et très étanche sous peine de les exposer à l'écrasement, ou tout au moins de devoir soumettre leurs indications à des corrections de pressions considérables et très incertaines.

Par contre l'emploi du thermomètre coupé, dont le principe n'est pas nouveau, nous a donné d'excellents résultats depuis que nous y avons apporté un très petit perfectionnement qui le rend tout à fait sûr.

On se sert d'un tube thermométrique non gradué, muni d'un réservoir, du type courant. Le tube est coupé obliquement suivant une face plane faisant un angle de 45° au plus avec l'axe du tube; cette section s'obtient facilement, à sec, au moyen de la meule de corindon qu'emploient tous les opticiens. On remplit réservoir et tube de mercure de façon que le mercure affleure à l'orifice à une température sûrement inférieure à celle T qu'il s'agit de mesurer. Deux ou trois thermomètres ainsi préparés sont descendus, simplement protégés par une boîte de fer-blanc qui n'a besoin d'être ni solide ni étanche, la pression étant sans effet notable sur le tube ouvert. Il faut seulement remplir la boîte d'eau propre, afin d'éviter au thermomètre le contact d'une eau boueuse qui risquerait d'obturer le tube. Après un séjour de quelque 24 heures au fond du trou de sonde, le thermomètre est remonté, sans que les chocs des manœuvres puissent avoir aucune action sur ses indications. Le mercure, à la température T, s'est échappé en partie et affleurait au niveau de l'orifice. La section oblique a pour effet de déterminer d'une manière sûre le détachement et la chute de gouttelettes très régulières, tandis qu'avec une section normale il peut se faire qu'une goutte plus ou moins grosse de mercure s'accumule sur l'orifice, puis rentre dans le tube lors du refroidissement. En fait, avec les tubes ordinaires tels qu'on les emploie pour les thermomètres courants gradués en degrés, il s'écoule avec une parfaite régularité de deux à trois gouttelettes par degré. La précision atteint ainsi un tiers de degré à un demi-degré. Il nous a semblé illu-

soire d'aller au delà en raison des variations possibles de la température mesurée, mais rien ne serait plus facile que d'augmenter la précision : il suffirait d'employer un tube plus fin ou un réservoir plus gros.

Les tubes remontés sont placés tour à tour, au laboratoire, dans un bain liquide convenablement agité, à côté d'un thermomètre gradué. On élève lentement la température du bain, et lit la température T sur le thermomètre gradué, à l'instant où le mercure, dans le thermomètre coupé, atteint l'orifice. Il n'y aurait pas grand intérêt à mieux définir cet instant, la précision pouvant être augmentée à volonté. Le mieux est d'observer en se plaçant bien en face de la section du tube et en notant le moment où l'on voit apparaître le mercure brillant dans l'orifice. Si l'observateur est seul, il peut employer comme thermomètre gradué un thermomètre à maxima, qu'il sort du bain au moment où le mercure affleure dans le thermomètre coupé.

Grâce à ce minuscule perfectionnement de la section oblique, il y a un contraste frappant entre les anciennes courbes de températures, irrégulières, comme celles que l'on trouve dans tous les ouvrages classiques, et celles que nous observons dans les nouveaux sondages effectués par les mines domaniales de potasse d'Alsace dans le bassin salifère du Haut-Rhin. Les courbes sont à très peu près des droites, la répartition des températures jusqu'à 1600^{m} linéaire et le degré géothermique bien constant (25^{m} environ).

Deux observations :

1° Si l'on se propose de connaître la température régnant dans le sol à chaque profondeur avant tous travaux, les mesures ne se font utilement qu'au cours de l'approfondissement du sondage, au fond du trou. La régularité des mesures ainsi obtenues tend à faire penser que, dans ces conditions, la chaleur dégagée par le rodage et le refroidissement déterminé par la circulation d'eau n'influent pas sensiblement sur la température de l'eau au fond du trou, telle qu'elle s'établit après quelque 24 heures de repos. Les courants de convection qui pourraient s'établir pendant ce repos en raison des différences de température aux différentes profondeurs paraissent, de même, être sans action notable. En revanche, les mesures faites sur le sondage après son exécution, par exemple en remontant lors du détubage et de l'obturation, sont irrégulières et donnent une idée inexacte du degré géothermique.

2° Une cause d'erreur qui affecte les résultats de beaucoup de sondages se présente dans la zone des profondeurs faibles et moyennes, pouvant aller dans nos climats (très en gros) jusque vers 300 à 400^{m}. Cette zone, dont la

limite varie avec le climat, le jour et l'heure même des mesures, est celle où la température T du sol, à mesurer, est inférieure à la température régnant dans l'air au moment des lectures. On prend couramment la précaution de remplir de glace la boîte des thermomètres, afin qu'ils ne passent pas, avant d'atteindre le fond du trou, par une température supérieure à T. Mais lorsqu'on remonte les thermomètres au jour il arrive souvent que l'on ne songe plus à prendre des précautions du même ordre, aussi nécessaires cependant. On mesure ainsi des températures trop élevées, quand elles ne vont pas jusqu'à être simplement, comme on en voit des exemples, la température même du laboratoire. C'est à cette cause d'erreurs, grossière mais assez commune pour mériter d'être signalée, qu'il faut attribuer l'irrégularité fréquente des courbes de températures dans les parties supérieures des sondages et l'illusion de températures trop élevées aux profondeurs faibles et moyennes. Il ne semble pas nécessaire d'indiquer ici les précautions à prendre, faciles à imaginer. Ce sont précautions qui exigent quelque réflexion dans chaque cas et que, faute d'y réfléchir, on ne prend le plus souvent pas. Leur oubli fausse un grand nombre de résultats.

Il est à recommander aussi d'éviter au tube préparé pour l'essai des changements brusques de température qui peuvent déterminer la rupture de la colonne mercurielle.

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un membre de la Section d'Astronomie en remplacement de M. *P. Puiseux* décédé.

Le nombre de votants étant 49,

M. Ernest Esclangon	obtient	....	35 suffrages
M. Charles Nordmann	»	....	7 »
M. Jules Baillaud	»	....	3 »
M. Émile Belot	»	....	2 »

Il y a 2 bulletins nuls.

M. **Ernest Esclangon**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

PLIS CACHETÉS.

M. **Louis le Rond** demande l'ouverture du pli cacheté reçu dans la séance du 25 juin 1923 et inscrit sous le n° 9189.

Ce pli, ouvert en séance par M. le Président, contient un Mémoire sur *Les éléments de la nature*.

(Renvoi à la Section de Physique.)

CORRESPONDANCE.

ARITHMÉTIQUE. — *Sur l'extraction des racines de tableaux carrés.* Note de M. **Herbert Ory**.

Dans une précédente Note (*Comptes rendus*, séance du 3 décembre 1928), nous avons exposé une méthode de résolution de l'équation $x^n = A$, où A est un tableau carré du deuxième ordre. Cette méthode, basée sur la théorie des substitutions, peut en général être appliquée au cas d'un tableau carré d'ordre quelconque. C'est sur cette généralisation et sur la simplification de la méthode que nous voulons revenir aujourd'hui.

Pour éviter les longs développements que nécessite le cas général d'un tableau d'ordre quelconque, nous allons brièvement exposer le procédé de résolution dans le cas des tableaux carrés du troisième ordre. Par analogie, on en déduira aisément le procédé pour le cas général. Soit donc

$$A = \left\| \begin{matrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{matrix} \right\|$$

un tableau carré du troisième ordre et proposons-nous tout d'abord de résoudre l'équation $x^2 = A$.

Nous appellerons *racine carrée de* A le tableau x qui satisfait à cette dernière égalité et, d'une façon générale, *racine* $n^{ième}$ *de* A le tableau y satisfaisant à l'équation $y^n = A$.

Dans ce qui suit, nous supposons connue la théorie des substitutions.

Par une substitution S, convenablement choisie, on fait correspondre au tableau A un tableau réduit, $B = SAS^{-1}$, dont seuls les éléments de la diagonale principale ne sont pas nuls. La racine carrée de B s'extrait alors aisément : c'est un tableau carré y dont les éléments de la diagonale principale sont les racines carrées des éléments correspondants de B, tous les autres éléments étant nuls. La substitution inverse de S, appliquée à ce tableau y, détermine un tableau $x = S^{-1}yS$, qui est la racine carrée de A et le problème est résolu.

La recherche de la substitution S n'est pas aisée. On peut voir à ce sujet, dans la Note précitée, la substitution que nous avons donnée dans le cas des tableaux du deuxième ordre. On peut pratiquement éviter la recherche de S. Il suffit de se souvenir que les éléments de la diagonale principale du tableau réduit B ne sont pas autre chose que les racines de l'équation caractéristique de A. Cette équation est, comme on sait, pour les tableaux du troisième ordre, de la forme

$$A^3 + aA^2 + bA + c = 0,$$

où a, b, c sont des nombres réels.

Supposons que les racines de cette équation soient α_1, α_2, α_3. Le tableau $B = SAS^{-1}$ a donc la forme

$$B = \begin{Vmatrix} \alpha_1 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_2 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_3 \end{Vmatrix}.$$

Sa racine carrée est

$$y = \begin{Vmatrix} \sqrt{\alpha_1} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{\alpha_2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{\alpha_3} \end{Vmatrix}.$$

Nous avons déjà dit qu'au tableau y la substitution inverse de S fait correspondre le tableau $x = S^{-1}yS$, qui est la racine carrée de A. Ici encore il est pratiquement inutile d'avoir recours à la substitution S pour déterminer x.

L'équation caractéristique de x est, aux notations près, identique à celle de y. Elle se déduit donc du tableau ci-dessus et s'écrit

$$x^3 - (\sqrt{\alpha_2\alpha_3} + \sqrt{\alpha_1\alpha_3} + \sqrt{\alpha_1\alpha_2})\,x^2 + (\sqrt{\alpha_1} + \sqrt{\alpha_2} + \sqrt{\alpha_3})\,x - \sqrt{\alpha_1\alpha_2\alpha_3} = 0.$$

Or le tableau x doit satisfaire à l'équation $x^2 = A$, d'où, en substituant,

$$x = (A + \sqrt{\alpha_1} + \sqrt{\alpha_2} + \sqrt{\alpha_3})^{-1}\left[(\sqrt{\alpha_2\alpha_3} + \sqrt{\alpha_1\alpha_3} + \sqrt{\alpha_1\alpha_2})A + \sqrt{\alpha_1\alpha_2\alpha_3}\right],$$

et cette égalité donne la solution cherchée.

Passons au cas de la racine cubique. Nous avons donc à résoudre $x^3 = A$.

Ayant trouvé, comme précédemment, le tableau B, on extrait sa racine cubique

$$y = \begin{Vmatrix} \sqrt[3]{\alpha_1} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt[3]{\alpha_2} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt[3]{\alpha_3} \end{Vmatrix}.$$

L'équation caractéristique de y est identique à celle de x, racine cubique de A, et nous pouvons écrire cette dernière

$$x^3 - (\sqrt[3]{\alpha_2\alpha_3} + \sqrt[3]{\alpha_1\alpha_3} + \sqrt[3]{\alpha_1\alpha_2})x^2 + (\sqrt[3]{\alpha_1} + \sqrt[3]{\alpha_2} + \sqrt[3]{\alpha_3})x - \sqrt[3]{\alpha_1\alpha_2\alpha_3} = 0.$$

Or $x^3 = A$, et l'équation prend la forme

$$(1) \qquad ax^2 + bx + c + A = 0,$$

où a, b, c sont des nombres ordinaires, réels ou imaginaires et A le tableau carré donné. Cette équation se résout en posant $x + \frac{b}{2a} = z$. Elle devient $z^2 = T$, T étant le tableau $\frac{b^2 - 4ac}{4a^2} - \frac{A}{a}$.

Cette dernière égalité nous ramène au cas de l'extraction de la racine carrée, traité plus haut.

Remarquons pour terminer que, dans le cas général de $x^n = A$, il est toujours possible de déterminer l'équation caractéristique de x comme nous venons de le faire dans les deux cas précédents. Cette équation caractéristique, qui est ici du troisième degré, permet toujours de ramener l'équation donnée $x^n = A$ à une équation du deuxième degré de la forme (1). Nous venons de traiter cette équation et le problème est donc résolu de façon tout à fait générale.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques propriétés des fonctions méromorphes et holomorphes.* Note de M. **H. Milloux**, présentée par M. Émile Borel.

1. En utilisant la formule de Jensen, la définition de l'indice caractéristique de M. R. Nevanlinna, et un théorème de M. Henri Cartan (extension d'un théorème de P. Boutroux), j'ai démontré le théorème suivant :

THÉORÈME I. — *Soit $\varphi(z)$ une fonction méromorphe dans le cercle $|z|=1$. Si, dans le cercle $|z|=r$, les points en lesquels la fonction $\varphi(z)$ vérifie l'inégalité*

$$\log|\varphi(z)| \leqq -A$$

ne peuvent être enfermés dans des circonférences dont la somme des rayons est égale à $\frac{2e}{h}$, on a l'inégalité

$$\text{(1)} \qquad T\left(1, \frac{1}{\varphi}\right) > \frac{A(1-r)}{\log h} o(1).$$

2. Une première application du théorème I est la suivante :

THÉORÈME II. — *Soit $f(z)$ une fonction holomorphe et inférieure en module à un dans le cercle $|z|=1$. Si, dans le cercle $|z|=r$, la fonction $f(z)$ satisfait à l'inégalité*

$$\log|f(z)| \leqq -A$$

en des points qui ne peuvent être enfermés dans des circonférences dont la somme des rayons est égale à $\frac{2e}{h}$, la fonction $f(z)$ vérifie l'inégalité

$$\text{(2)} \qquad \log|f(r'e^{iu})| < -\frac{A(1-r)(1-r')}{\log h} o(1).$$

Ce théorème permet d'obtenir des conditions suffisantes pour entraîner la convergence de certaines suites de fonctions holomorphes, conditions moins restrictives que celles que j'ai données dans ma Thèse [1], en application d'une inégalité due à M. Carleman.

Les limites fournies par les inégalités (1) et (2) sont atteintes, au facteur constant o (1) près, par certaines fonctions.

3. Le théorème suivant est une application du théorème I, de la deuxième inégalité fondamentale de M. R. Nevanlinna, et de l'un de mes résultats antérieurs :

THÉORÈME III. — *Soit $\varphi(z)$ une fonction méromorphe satisfaisant, dans le cercle $|z|=1$, aux deux conditions suivantes :*

1° *Les points où la fonction $\varphi(z)$ vérifie l'inégalité*

$$\log|\varphi(z)| \leqq -A$$

ne peuvent être enfermés dans des cercles dont la somme des rayons est inférieure à $\frac{2e}{h}$.

---

[1] Voir H. MILLOUX, *Le théorème de M. Picard...* (*J. de Math.*, **3**, IV, 1924, Chap. I, p. 345-401).

2° *Il en est de même des points où $|\varphi(z)|$ est supérieure à un.*

Alors, dans le cercle $|z| = \mathrm{R}$, le nombre des zéros de $\varphi(z) - a$ est supérieur à

$$m = \frac{o(1)}{\log h}\left|\frac{A}{\log h} - o(1)\right|,$$

sauf peut-être pour des valeurs de a dont les points représentatifs sur la sphère de Riemann sont intérieurs à deux petits cercles de rayon e^{-m}.

Reste une constante numérique.

Ce théorème généralise et étend aux fonctions méromorphes un de mes résultats antérieurs, relatif aux fonctions holomorphes. Il a des applications, notamment dans l'étude des fonctions méromorphes, d'ordre fini supérieur à $\frac{1}{2}$.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Quelques résultats touchant la stabilité ou la régularité du mouvement d'un liquide visqueux.* Note de M. **Joseph Pérès**.

1. Dans Mémoire un déjà ancien [1], M. Walfrid Ekman, examinant la stabilité de certains mouvements d'un fluide visqueux, tire parti, pour le cas plan, de la considération du sens de variation de l'intégrale $\int\int \zeta^2 \, d\sigma$, où ζ est le tourbillon. La lecture de cet intéressant article me fait penser qu'il pourrait être opportun d'indiquer ici divers résultats, assez précis, auxquels m'a amené la considération d'intégrales analogues. Je me borne, pour abréger, aux problèmes plans.

2. Soit d'abord un liquide remplissant tout le plan. Nous supposerons que, dans un petit intervalle $t_0 \leq t \leq t_0 + \tau$, le tourbillon tende uniformément vers zéro lorsqu'on s'éloigne à l'infini : R désignant la distance OP, il existera donc une fonction $\mathrm{E}(\mathrm{R})$, nulle avec $\frac{1}{\mathrm{R}}$, et telle que

(1) $$|\zeta(\mathrm{P})| < \mathrm{E}(\mathrm{R}) \qquad \text{(quel que soit } t\text{)};$$

de plus, les quantités ζ_x, ζ_y, $\Delta\zeta$, u, v seront supposées continues et limitées en module par une fonction $\mathrm{K}(\mathrm{R})$ (peu importe laquelle).

[1] *On the change from steady to turbulent motion of liquids* (*Arkiv för Mat. Astr. och Fysik*. 6, XII, 1910, p. 14-16).

Considérons alors l'intégrale (étendue à tout le plan)

$$J = \iint \varphi(\zeta)\, d\sigma;$$

d'après la relation connue

$$\frac{\partial\zeta}{\partial t} + u\frac{\partial\zeta}{\partial x} + v\frac{\partial\zeta}{\partial y} = \frac{\mu}{\rho}\Delta\zeta,$$

il vient

$$\frac{\rho}{\mu}\frac{dJ}{dt} = -\frac{\rho}{\mu}\iint \varphi'(\zeta)\left(u\frac{\partial\zeta}{\partial x} + v\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)d\sigma + \iint \varphi'(\zeta)\,\Delta\zeta\, d\sigma;$$

les intégrales ayant évidemment un sens si, comme nous le supposerons, φ et φ' tendent vers zéro assez vite avec ζ. La première intégrale est nulle, comme on le voit en l'étendant d'abord à un cercle de rayon très grand, ce qui donne le terme très petit

$$\int_C (u\alpha + v\beta)\,\varphi(\zeta)\, ds;$$

transformant la seconde, il vient

$$\frac{\rho}{\mu}\frac{dJ}{dt} = -\iint \varphi''(\zeta)\left[\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)^2\right]d\sigma;$$

de sorte que, et c'est là l'essentiel, *toutes les fois que $\varphi''(\zeta)$ est positive on peut affirmer que $\frac{dJ}{dt}$ est négatif ou nul.*

3. Soit alors $M(t)$ le maximum de $|\zeta|$ dans le plan. Il est facile d'établir que $M(t)$ ne peut croître.

Si, en effet, à l'instant suivant t', on avait $M(t') > M(t)$, N étant un nombre compris entre $M(t)$ et $M(t')$, $|\zeta(t')|$ dépasserait N dans un certain domaine d'aire D. La fonction φ étant choisie paire et croissante avec $|\zeta|$ on aurait

$$J(t') > \varphi(N)\, D,$$

d'où

$$\delta = J(t) - J(t') < J(t) - \varphi(N)\, D.$$

Or $J(t)$ ne dépend que des valeurs de φ dans l'intervalle o, $M(t)$ et l'on pourra toujours prolonger la fonction φ, dans l'intervalle $M(t)$, N de façon que, φ'' restant positif, on ait

$$\varphi(N) > \frac{J(t)}{D} \qquad \text{i. e.} \qquad \delta < 0,$$

ce qui contredit le n° 2.

4. On peut en tirer un léger complément d'un résultat de M. Oseen dans son étude des singularités. Il montre [1] (théorème fondamental) que : lorsque, dans un intervalle $t_0 \leq t < t_1$, le tourbillon vérifie une inégalité telle que (1), E(R) ayant la valeur $\frac{W}{(1+\beta R)^{1+\alpha}}$, le mouvement est encore régulier à l'instant t_1. Si donc le mouvement cesse d'être régulier à l'instant t_1, ce peut être que, dans une région finie du plan, $|\zeta|$ n'est point borné pour $t \to t_1$, ou bien que, à l'infini, l'inégalité cesse d'être remplie. D'après ce qui précède, la première éventualité serait à écarter.

5. L'intégrale J étant étendue à une portion finie du fluide, on aura

$$\frac{\rho}{\mu}\frac{dJ}{dt} = \iint \varphi'(\zeta)\,\Delta\zeta\,d\sigma - \int_C \varphi'(\zeta)\frac{d\zeta}{dn}\,ds - \iint \varphi''(\zeta)\left[\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)^2\right]d\sigma,$$

négative si l'intégrale de contour disparaît et si $\varphi'' > 0$.

Si, par exemple, ζ présente un maximum au point P_0 (ou un minimum), ce point étant entouré de courbes $\zeta = \text{const.}$, on prendra pour courbe C la courbe $\zeta = \lambda = \text{const.}$ et φ telle que $\varphi'(\lambda) = 0$. Choisissant φ de façon que les termes principaux de l'intégrale viennent du maximum, on verra, en reprenant le raisonnement du n° 3, que ce maximum ne peut croître.

CHRONOMÉTRIE. — *Contribution à l'étude expérimentale de la déformation du spiral plat.* Note [2] de M. **G.-P. Arcay**, présentée par M. A. Cotton.

1. J'ai examiné [3] le cas du spiral muni de courbes terminales théoriques.

On pouvait supposer que la coïncidence, dans ce cas, des déformations statiques et cinématiques était uniquement due à l'effet des courbes : il était donc utile d'étendre cette étude au cas du spiral sans courbe et du spiral avec courbe et goupilles de raquette, entre lesquelles la lame glisse par suite du défaut d'encadrement, au cours de l'oscillation du balancier.

2. J'ai utilisé la méthode précédemment décrite et employé, à part quelques modifications de détail, les mêmes appareils.

Pour les deux types de spiraux, j'ai comparé les déformations statique et

---

(1) *Hydrodynamik*, p. 81-82.

(2) Séance du 18 novembre 1929.

(3) *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 479.

cinématique à la plus grande extension, à la plus grande contraction et au moment de la vitesse maximum du balancier, en superposant au négatif



Fig. 1.

obtenu au cours de l'oscillation du balancier, le positif correspondant à la même position statique, sans pouvoir relever la moindre différence, quel



Fig. 2.

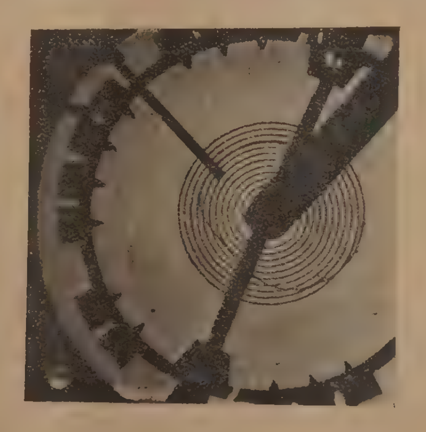


Fig. 3.

que soit le procédé d'observation mis en œuvre (microscope ou photographie).

La figure 1 montre l'effet de la superposition, au maximum d'extension pour un spiral avec courbes et goupilles de raquette; la coïncidence des deux images du spiral, l'une en noir sur fond clair, l'autre en clair sur fond noir, a donné une teinte uniforme grise, très difficile à clicher (une partie du balancier correspondant à la déformation statique a été supprimée à l'aide d'un cache).

La difficulté de reproduire l'effet de la superposition des deux spiraux a conduit dans la figure 2 qui correspond à un spiral sans courbe au maximum d'extension à décaler les images de façon à montrer le parallélisme des deux spiraux.

On a opéré de même pour la figure 3, relative à un spiral avec courbe et goupilles de raquette, présenté dans la position de vitesse maximum.

3. On peut donc conclure de cette étude que la déformation statique et la déformation cinématique du spiral plat, correspondant à la même position du balancier, sont, dans tous les cas, identiques (à $\frac{1}{100}$ de millimètre près) et que, par conséquent, il est légitime d'utiliser comme méthode de contrôle expérimental la méthode des déformations statiques.

CHEMINS DE FER. — *La formule auto-ferroviaire des transports rapides à grand rendement.* Note de MM. **Louis Hirschauer** et **Augustin Talon**, présentée par M. L. Lecornu.

Nous avons exposé [1] les caractéristiques générales d'une formule de transports extra-légers et ultra-rapides dont la mise en pratique (malgré l'opinion administrative qui a prévalu jusqu'ici) ne saurait, en aucun cas, entraver le développement rationnel des transports aériens proprement dits.

Quoi qu'il en soit, l'extension de cette formule à la circulation rapide, sur voie guidée, d'un matériel léger, à gabarit élargi, du type automobile, nous a permis de préciser les données propres à cette circulation, qui impliquent, notamment, comme condition essentielle de sécurité, la séparation respective des organes de roulement et des organes de guidage, ces derniers conservant leur efficacité quelles que soient les réactions et oscillations du véhicule guidé sur sa voie de roulement.

Le rendement économique d'un tel système peut atteindre aisément sa

(1) *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 50.

valeur optimum, eu égard à ce que ce matériel auto-ferroviaire, à bandages élastiques, comporte d'une part des voies de roulement simplifiées, parce que directement établies sur leur infrastructure, et d'autre part un dispositif d'autoguidage effaçable qui lui permet d'assurer, tant sur voie routière ordinaire que sur sa voie spécialisée, la totalité du parcours du transport.

Pratiquement, ces voies de roulement peuvent être constituées par des sortes de rails-ponts, à larges ailes, à l'écartement de $1^{m},40$ d'axe à axe, en forme de poutres en arc surbaissé, à extrados rectiligne, en béton armé ou métalliques, formant avec leurs entretoises un châssis amovible qui vient s'encastrer, à ses extrémités, dans une fondation de béton, soit directement, soit par l'intermédiaire de piliers d'appui.

En courbe, les châssis restent droits, suivant une polygonale axée sur un rail central, de tracé circulaire, avec raccordements paraboliques. Ce rail central, qui sert aussi de rail de retour du courant, est l'organe fixe de roulement et de retenue des roues de guidage du matériel roulant, rendues indéraillables par leur mode de montage et de fonctionnement. C'est par elles que se fait la commande de la barre d'accouplement des roues directrices du véhicule, ainsi que le guidage élastique de l'essieu arrière qui assure le libre envirage de cet essieu sur la surface de roulement, prévue en conséquence.

L'autoguidage de sécurité conserve donc toute la souplesse de direction de l'automobile, grâce à laquelle un léger effort d'orientation entraîne le virage régulier du véhicule, tandis que l'adhérence des bandages absorbe la poussée centrifuge, sans préjudice, le cas échéant, de l'effet compensateur du dévers.

Par ailleurs cette souplesse de l'autoguidage autoriserait des tracés également très souples, sous la forme, par exemple, de voies hélicoïdales, à axe vertical qui, avec le gabarit de 2^{m}, pourraient être ramenées à un rayon moyen de 10^{m} pour 50^{mm} par mètre de déclivité moyenne. Cette disposition faciliterait, notamment, la pénétration de lignes auto-métropolitaines jusqu'au niveau des terrains favorables et vierges de toute installation. De telles artères souterraines, à revêtement annulaire, de 3^{m} environ de diamètre, faciles à aérer, puisque électrifiées, et dont la partie située au-dessous du plan de roulement pourrait servir à un transport postal automatique, seraient de construction rapide et d'un prix de revient de l'ordre de 2 millions par kilomètre de voie simple, dans des conditions de moyenne difficulté.

Pour les artères en surface et dans les mêmes conditions, cette dépense

kilométrique s'abaisserait à moins de 100000^{fr} pour le type à niveau et à environ 150000^{fr} pour le type surélevé, non compris les dépenses, essentiellement variables, d'acquisition ou d'occupation de terrains.

Rien ne s'opposerait à l'utilisation de ces voies spécialisées par un matériel électromobile, du type ordinaire, équipé pour l'autoguidage, qui pourrait s'alimenter sur l'artère de parcours direct pour rayonner ensuite autour des terminus. Mais il n'est pas douteux qu'une exploitation intensive de ces lignes auto-ferroviaires, rapides et superrapides, comporterait un matériel spécial d'un type extra-léger, analogue à celui des cabines d'aérobus.

C'est ainsi que des automoteurs de ce type, bien profilés, de 200 kilowatts de puissance et d'une charge totale de 6 tonnes, pourraient réaliser, en toute sécurité, des vitesses de l'ordre de 200 km/h et que deux automoteurs semblables, accouplés à 2 voitures de 8^{t}, constitueraient des convois de moins de 30^{t} pour 200 places assises, capables de vitesses commerciales de 150 km/h sur profil moyennement accidenté.

En résumé, dans les divers problèmes de transports modernes où l'intérêt de la célérité prime celui des gros tonnages et pour lesquels la formule ferroviaire ordinaire s'avère insuffisante ou trop coûteuse, qu'il s'agisse de lignes de pénétration à très longue portée, d'artères métropolitaines directes et rapides ou de lignes superrapides d'urbanisation, la solution auto-ferroviaires paraît tout indiquée, tant par la réduction considérable qu'elle permet d'envisager dans les délais et les charges d'établissement que par la rapidité, le confort économique et la commodité d'un transport assuré de bout en bout sans coupure et, enfin, par le rendement commercial de l'exploitation, susceptible de plus-values contractuelles pour les collectivités intéressées.

POLARIMÉTRIE. — *Sur la dispersion rotatoire de l'acide tartrique et des tartrates alcalins en solution aqueuse.* Note [1] de MM. G. **Bruhat** et R. **Legris**, présentée par M. A. Cotton.

On peut essayer de représenter les dispersions rotatoires des solutions d'acide tartrique par des formules à deux termes du type

$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2 - \lambda_1^2} - \frac{B}{\lambda^2 - \lambda_0^2}.$$

[1] Séance du 28 octobre 1929.

Un tel essai a déjà été fait par Lowry et Austin ([1]) pour représenter les mesures de précision qu'ils ont réalisées dans l'étendue du spectre visible : mais ils ont dû choisir un peu arbitrairement les longueurs d'onde propres λ_0 et λ_1, de sorte que leurs formules sont tout à fait incompatibles avec les mesures de rotation réalisées par Descamps ([2]) dans le spectre ultraviolet. Nous avons pensé que nous obtiendrions de meilleurs résultats en prenant pour la longueur d'onde propre λ_0 la valeur $0^{\mu},2330$ ($\lambda_0^2 = 0,054289$) déduite des mesures d'absorption dont nous avons rendu compte dans une Note précédente ([3]).

Nous avons ainsi calculé des formules pour les diverses concentrations, de 1 à 50^{g} pour 100^{cm^3}, la valeur de λ_1^2 ($\lambda_1^2 = 0,030584$) étant la même pour toutes ces formules. L'accord avec les résultats expérimentaux s'est montré satisfaisant, comme on peut en juger par le tableau suivant, relatif à une solution contenant $48^{g},21$ d'acide dans 100^{cm^3} de solution :

λ.	[α]calc.	[α]obs.	Calc. — Obs.	λ.	[α]calc.	[α]obs.	Calc. — Obs.
2652...	—568,7	—518,8	—50	4358...	7,170	7,025	+0,145
2804...	—279,5	—274,5	— 5	4678...	9,043	9,056	—0,013
2967...	—147,5	—147,5	0	4800...	9,383	9,430	—0,057
3022...	—120,8	—122,9	+ 2,1	5086...	9,707	9,784	—0,077
3126...	— 83,7	— 85,5	+ 1,8	5461...	9,553	9,594	—0,041
3342...	— 39,44	— 40,05	+ 0,61	5790...	9,159	9,162	+0,003
3650...	— 11,2	— 10,6	— 0,6	5893...	9,010	9,010	0,000
4047...	2,9	3,6	— 0,7	6438...	8,149	8,073	0,076

Dans le spectre visible, les écarts avec les résultats expérimentaux de Lowry et Austin, de l'ordre de 0,4 pour 100, sont à peine supérieurs à ceux qui correspondent à la formule donnée par ces auteurs ; dans le spectre ultraviolet, les écarts avec les résultats de Descamps ne dépassent guère 2 pour 100, sauf pour la raie 2652, qui est sans doute trop près de la bande d'absorption pour qu'on puisse y réduire son influence à celle de la première composante λ_0.

Nous avons calculé des formules analogues pour diverses solutions de tartrates neutres alcalins étudiées par Descamps, et nous avons obtenu des résultats satisfaisants en conservant la même longueur d'onde propre λ_0, ce qui est bien d'accord avec la conclusion indiquée dans notre précédente

---

([1]) T. M. Lowry et P. C. Austin, *Philosophical Transactions*, 222 A, 1922, p. 24.

([2]) R. Descamps, *Thèse*, Bruxelles, 1928.

([3]) G. Bruhat et R. Legris. *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 745.

Note, que la bande de l'acide tartrique se retrouve dans l'ion tartrique. Mais nous avons dû prendre pour la seconde longueur d'onde propre λ_1 une valeur différente de celle qui convient à l'acide tartrique; cette valeur, la même pour tous les tartrates, correspond à $\lambda_1^2 = 0,02790$. Remarquons en passant que nous n'avons pas retrouvé les longueurs d'onde propres très petites introduites pour rendre compte de l'absorption des tartrates neutres pour les longueurs d'onde supérieures à 2536 A, ce qui confirme l'attribution de ces longueurs d'onde propres aux cations inactifs.

Quant aux coefficients A et B, leurs valeurs sont données par le tableau suivant :

	C.	A.	B.
Solutions d'acide tartrique	1,1009	24,161	17,774
	5,10	23,894	17,936
	9,9030	23,694	17,914
	19,7966	23,440	18,060
	48.21	22,550	18.222
	C.	A.	B.
Tartrate de potassium	0,9979	21,985	7,785
	15,8477	23,356	8,192
	C.	A.	B.
Tartrate de sodium	1,0986	24,707	8,788
	15,5119	25,150	9,329

On voit que le coefficient B est environ deux fois plus petit pour les tartrates neutres que pour l'acide tartrique; cette diminution est évidemment à rapprocher du fait que la bande d'absorption λ_0 y est beaucoup moins intense; elle suffit à expliquer la diminution des longueurs d'onde du maximum de rotation et du point d'inversion observées par Descamps et l'apparence normale de la dispersion dans le spectre visible.

Mais le fait essentiel que met en évidence le tableau précédent est *la petitesse des variations avec la concentration des coefficients* A *et* B. Pour les solutions d'acide tartrique, lorsque la concentration passe de 1 à 50 pour 100, le coefficient B par exemple n'augmente que de 2,5 pour 100; pour des variations du même ordre de la concentration, le pouvoir rotatoire du saccharose varie de 0,7 pour 100, celui du glucose de 3 pour 100, celui du lévulose de 5 pour 100. On est ainsi conduit à penser que les pouvoirs rotatoires des deux groupes d'électrons qui coexistent sans doute dans la molécule d'acide tartrique ne subissent, lorsque la concentration varie, que de faibles variations, tout à fait comparables à celles qu'on observe pour les sucres, et qu'on interprète alors par de petites déformations de la molécule. Les solu-

tions d'acide tartrique ne nous paraissent peut-être anormales que parce que le hasard fait que nous n'observons dans le spectre visible qu'une rotation résultante beaucoup plus petite (10 à 50 fois) que les rotations composantes, de sorte qu'une faible variation de ces rotations composantes entraîne une variation considérable de la rotation résultante.

Il est certain que les mesures que nous avons réalisées sont encore insuffisantes pour permettre une conclusion définitive. Mais il nous semble néanmoins qu'on a fort exagéré depuis Biot le caractère anormal de l'acide tartrique, et que nous avons tout au contraire apporté une nouvelle vérification des relations normales établies par Drude entre l'absorption et la dispersion rotatoire.

STRUCTURES MOLÉCULAIRES. — *Effets de filtration de la radiation générale sur les diagrammes de rayons X des liquides. Détermination de coefficients d'absorption.* Note [1] de MM. **Jean Thibaud** et **Jean-J. Trillat**, présentée par M. M. de Broglie.

Nous avons montré dans une Note précédente [2], que lorsqu'on enregistrait les diagrammes de diffraction des rayons X dans un liquide, sous une épaisseur de plusieurs millimètres, sans séparer la radiation caractéristique de l'anticathode de la radiation générale, on observait, en plus de l'anneau fondamental caractérisant la structure moléculaire du liquide, un anneau secondaire variable avec la tension, qui s'expliquait par un effet de filtration du fond continu. La vérification de cette théorie nous a conduit à mesurer les coefficients d'absorption de quelques liquides pour deux radiations monochromatiques : raies $K\alpha$ du cuivre et du molybdène.

1° Les liquides en expérience étaient renfermés dans une double cuve en ébonite limitée par 3 fenêtres en cellophane très mince. L'absorption par le liquide pouvait être ainsi mesurée sous des épaisseurs de 4 et de 8^{mm}. Dans le cas de l'acide stéarique, un petit four électrique maintenait cette substance à l'état de fusion. Le rayonnement était rendu préalablement monochromatique par réflexion sous un angle approprié, sur un cristal de sel gemme. Le courant d'ionisation était mesuré à l'électromètre Szilard. Dans ces conditions, les moyennes des mesures ont donné les résultats suivants : (μ_1 = coefficient d'absorption de la radiation 0,707 Å ; μ_2, de la radiation

---

(1) Séance du 18 novembre 1929.

(2) *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 751.

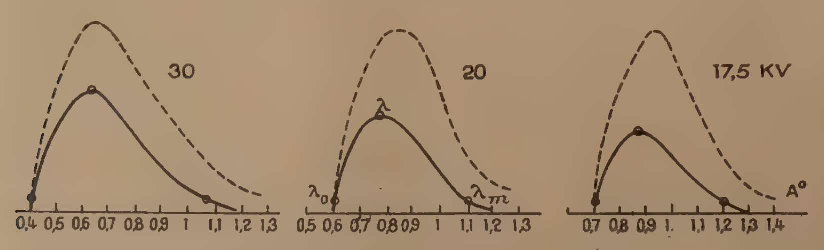
1,54 Å). Acide acétique : $\mu_1 = 0,73$; $\mu_2 = 7,9$. Acide heptylique : $\mu_1 = 0,65$. Acide nonylique : $\mu_1 = 0,5$; $\mu_2 = 4,95$. Acide stéarique fondu : $\mu_1 = 0,5$; $\mu_2 = 3,72$.

2° On peut également *calculer* le coefficient massique d'absorption de ces liquides en appliquant la règle d'additivité des coefficients d'absorption atomique. On parvient à une expression de la forme $\frac{\mu}{\rho} = a + b\lambda^3$ (λ en Å) avec les valeurs numériques suivantes :

Acide acétique..............	$a = 0,18$	$b = 1,90$	$\mu_1 = 0,87$	$\mu_2 = 7,5$
Acide heptylique............	$a = 0,195$	$b = 1,363$	$\mu_1 = 0,6$	
Acide nonylique	$a = 0,197$	$b = 1,285$	$\mu_1 = 0,59$	$\mu_2 = 4,5$
Acide stéarique fondu......	$a = 0,20$	$b = 1,115$	$\mu_1 = 0,49$	$\mu_2 = 3,59$

Ces valeurs s'accordent avec les déterminations expérimentales précédentes des coefficients d'absorption μ.

3. Nous avons enregistré, d'autre part, les courbes d'émission spectrale, sous différentes tensions, du tube Siemens « Phœnix », à anticathode de cuivre et fenêtre Lindeman, qui servait à nos recherches. Connaissant, par nos précédentes déterminations, le coefficient d'absorption d'un liquide pour différentes longueurs d'onde, nous pouvons tracer la courbe de l'énergie spectrale de la radiation générale transmise au travers d'une certaine épaisseur de ce liquide, pour chaque valeur de la tension d'excitation. La figure montre le résultat de la filtration pour les tensions de 17,5, 20 et 30 kilovolts, les ordonnées de la crête λ du fond continu étant ramenées à la même valeur (en pointillé : radiation générale issue du tube ; en trait plein : radiation générale après filtration dans 8mm d'acide nonylique).



Le tableau donne les longueurs d'onde λ_0, λ, λ_m (λ_m = radiation dont l'intensité est réduite à 0,1 de l'intensité de la crête λ), ainsi déterminées sur les courbes de fond continu filtré. Nous avons calculé également les diamètres des anneaux de diffraction correspondants (film situé à 7cm du centre de la cuve ; interstice fondamental de l'acide nonylique : $d = 4,5$ Å). d_0 = diamètre interne de l'anneau, d = diamètre au maximum d'opacité, d_m = limite externe du noircissement :

Tensions kilovolts.	λ_0.	λ.	λ_m.	d_0.	d.	d_m.
15	0,82	0,99	1,3	25,5	31	40
17,5	0,70	0,89	1,2	21,7	27,6	37
20	0,62	0,82	1,12	19,3	25,5	35
30	0,41	0,62	1,06	12,7	19,5	33
40	0,32	0,60	1,0	10	18,5	31

Lorsque la tension augmente, le diamètre d_0 diminue, tandis que la limite extérieure d_m reste à peu près fixe. Ce sont là les particularités de l'anneau secondaire décrites dans notre précédente Note : en se reportant à celle-ci, on constatera aussi l'excellent accord des valeurs calculées et mesurées de d.

4. L'existence d'un anneau de diffraction secondaire dû à la radiation générale montre la nécessité, dans toute recherche de structure moléculaire de substances, radiographiées sous des épaisseurs de plusieurs millimètres, de se prémunir contre la formation de l'anneau secondaire (en utilisant un rayonnement rendu monochromatique par réflexion sur un cristal, mais le temps de pose est alors augmenté dans le rapport de 1 à 5) ou, tout au moins, de le distinguer de l'anneau fondamental en disposant près du film un secteur absorbant en aluminium qui montrera la pénétration plus grande des radiations de l'anneau secondaire.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le mécanisme de l'hydrogénation catalytique.* Note (1) de M. M. **Bourguel** et Mlle V. **Gredy**, présentée par M. G. Urbain.

Nous avons fait sur une variété de palladium colloïdal un certain nombre d'expériences qui montrent que, *avant* de fixer des atomes d'hydrogène sur des liaisons non saturées, le métal colloïdal subit *d'abord* une action de l'hydrogène dont dépendra son activité future. Nous avons pu constater que cette influence de l'hydrogène sur le métal ne dépend que de la concentration en catalyseur (poids de colloïde par centimètre cube), de la concentration en hydrogène (pression), et qu'elle est *quantitativement* indépendante du corps à hydrogéner.

On peut se servir du Pd colloïdal de deux façons différentes : 1° avec les corps insolubles dans l'eau, on agite en atmosphère d'hydrogène le sol aqueux et le liquide organique ; le métal quitte alors l'état colloïdal pour former une pellicule très régulière à la surface de séparation ; l'un de nous (2) a déjà montré qualitativement que cette pellicule ne se formait

(1) Séance du 18 novembre 1929.

(2) Bourguel, *Bull. Soc. chim.*, 41, 1927, p. 1443.

que sous l'influence de l'hydrogène; 2° avec les corps solubles, on agite la solution en atmosphère d'hydrogène; quelquefois le métal semble rester colloïdal, le plus souvent il se rassemble en grains très fins, uniformément dispersés dans le liquide : le microscope montre alors que ces grains sont des fragments de pellicule. Il est vraisemblable que la pellicule existe toujours, même quand l'état colloïdal semble persister, mais les fragments sont alors imperceptibles.

Dans tous les cas, quelle que soit la manière d'opérer, la vitesse *initiale* est, pour un corps donné, indépendante du poids de la matière à hydrogéner : si l'on a deux phases liquides, elle varie suivant une loi logarithmique.

$$V = aP\frac{1 - 10^{-bC}}{C},$$

où a et b sont deux constantes, P le poids du métal, C sa concentration.

Quand le corps est soluble, la vitesse varie au début de façon désordonnée et les résultats sont loin d'être deux fois identiques, si l'on se borne à agiter la solution en atmosphère d'hydrogène; mais les phénomènes deviennent réguliers et reproductibles lorsqu'on agite au préalable le sol en présence d'hydrogène, le corps n'étant ajouté qu'après; la vitesse initiale est alors régie par la loi logarithmique précédente.

Les coefficients a et b jouissent de la propriété remarquable suivante : a varie en même temps que le composé non saturé, b est toujours le même pour un échantillon de colloïde donné, non seulement quand on change l'accepteur d'hydrogène, mais encore que l'on opère avec deux phases liquides ou avec une seule.

Cela revient à dire que, à concentration constante, la vitesse de catalyse est proportionnelle à la masse du métal, ce qui était à prévoir; d'autre part, que l'*activité* du catalyseur (vitesse par unité de masse) est une fonction décroissante de sa concentration initiale; cette fonction $\frac{1 - 10^{-bC}}{C}$ étant numériquement la même pour tous les corps à hydrogéner.

Ces résultats ne peuvent s'expliquer que d'une seule manière : par l'action de l'hydrogène sur le métal; il est en effet très peu vraisemblable, étant données les propriétés connues des colloïdes, que la dilution ait une action réversible et instantanée sur les micelles; c'est donc l'action de l'un des corps mis au début en présence du catalyseur qui détermine son activité; ce ne peut être celle de la substance organique puisque ni sa masse ni sa nature n'ont d'influence. L'activité du catalyseur ne peut donc être due

qu'à une action de l'hydrogène, action qui est fonction de la concentration en colloïde au moment même où il reçoit l'hydrogène : si, en effet, on agite le colloïde à une concentration c_1 avec de l'hydrogène, puis qu'on étende à une concentration c_2, que l'on hydrogène alors, la vitesse mesurée est alors celle qui correspond à c_1.

Tout se passe comme s'il se formait une combinaison Pd^nH^2 dont la grosseur moléculaire est fonction de C : le coefficient n augmentant avec C suivant une loi facile à déduire de la formule donnée plus haut; le véritable catalyseur serait alors cette combinaison. Dans les pellicules, formées par les grains juxtaposés de ce complexe, les grains seraient orientés, tous les groupements Pd^n d'un côté, les molécules H^2 de l'autre. La dissymétrie des deux faces est marquée par le fait que, lorsqu'il y a deux phases, la pellicule se met à la surface de séparation eau-liquide organique et lorsqu'il n'y a qu'une phase, les fragments de pellicule dont il a été question plus haut ont tous une forme de calotte sphérique due à la différence des tensions superficielles sur les deux faces.

On comprend alors pourquoi dans le cas des corps solubles dans l'eau, il faut traiter au préalable le colloïde par l'hydrogène; si l'on ne le fait pas, la présence de l'accepteur d'hydrogène trouble la formation de la combinaison. Cette étape est inutile quand il y a deux phases liquides, car alors la pellicule ne peut se former qu'après la combinaison.

Pour que les mesures soient comparables, nous avons toujours opéré à $25° \pm 0,2$ et nous avons préparé un litre de solution colloïdale dont nous utilisions chaque fois quelques centimètres cubes. A plusieurs mois d'intervalle, elle est restée identique à elle-même. Enfin nous nous sommes assurés que la vitesse mesurée n'était pas faussée par une diffusion ou une dissolution trop lente du gaz.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les propriétés hydrophiles du collagène.* Note [1] de MM. **L. Meunier** et **R. Le Viet**, transmise par M. V. Grignard.

L'un de nous, en collaboration avec R. Guyot, avait montré [2] que les propriétés hydrophiles de la cellulose, et en particulier sa capacité de gonflement, étaient conditionnées par le nombre d'oxhydriles libres suscep-

---

[1] Séance du 18 novembre 1929.

[2] Meunier et Guyot, *Comptes rendus*, **188**, 1929, p. 506.

tibles d'être atteints par les molécules d'eau sur lesquelles s'exerce le caractère fortement polaire des OH alcooliques.

Nous avons trouvé qu'il existait une règle analogue dans le cas des matières protéiques et, en particulier, dans le cas du collagène-peau.

En partant du collagène pur, à son point isoélectrique, on constate que sa capacité de gonflement diminue chaque fois que les groupements lyophiles de sa molécule et, en particulier, les groupements aminés, sont transformés *d'une manière irréversible* en d'autres groupements à polarité moins accusée vis-à-vis des molécules d'eau.

La vérification de ce principe est particulièrement nette lorsqu'on transforme progressivement et irréversiblement, par la benzoquinone (¹), les groupements aminés libres en groupements

$$R - N\langle {}^{O}_{O} \rangle C^6H^4 \quad \text{ou} \quad {R - NH - O \atop R - NH - O}\rangle C^6H^4.$$

La capacité de gonflement du collagène dans une liqueur acétique standard de $pH = 2,6$ varie comme l'indique le tableau ci-dessous :

Quantité de quinone pour 100g de collagène centrifugé avant traitement.

0,00	0,0005	0,0025	0,005	0,01	0,05	0,1	0,5	1,0

Gonflement G (²) *correspondant.*

443,9	435,8	423,6	419	393,6	327,4	320,7	297,7	261,1

Il convient de remarquer l'activité exceptionnelle de la quinone à des doses extrêmement faibles.

Si l'on substitue l'hydroquinone à la quinone : *a.* en l'absence de tout phénomène d'oxydation, il se forme des *combinaisons d'addition réversibles*, de telle sorte, qu'après lavage à l'eau, elles sont détruites et la capacité de gonflement du collagène ne subit pas de modification sensible; *b.* si l'hydroquinone intervient dans des conditions favorables à l'oxydation, il y a for-

---

(¹) MEUNIER et SEYEWETZ, *Comptes rendus*, 146, 1908, p. 987.

(²) Nous définissons le gonflement par la relation $G = \frac{(P - p)100}{p}$ dans laquelle P représente le poids du collagène gonflé dans la solution d'acide acétique et débarrassé de l'eau de capillarité par une centrifugation convenable; p est le poids du collagène séché à l'absolu.

mation de *combinaisons irréversibles* semblables à celles que donne la quinone et diminution correspondante de la capacité de gonflement du collagène.

Cas de l'acide gallique. — Il se comporte comme l'hydroquinone; il ne se forme des combinaisons irréversibles, avec abaissement de la capacité de gonflement, que dans le cas où l'on se place dans des conditions favorables à l'oxydation.

Cas de l'acide gallotannique. — L'acide gallotannique, même en l'absence de phénomènes d'oxydation, détermine une chute de la capacité de gonflement car la molécule de cet acide est liée à la molécule protéique par ses 25 fonctions phénoliques et, bien qu'il s'agisse de liaisons d'addition individuelles, l'ensemble des 25 soudures communique à la combinaison un certain caractère d'irréversibilité. Les gonflements, après lavage à l'eau, puis équilibre dans la solution d'acide acétique, sont notés dans le tableau ci-dessous :

	Quantité de tanin pour 100 de peau centrifugée avant traitement.			
	0.	0,2.	0,5.	1,0.
Gonflement G...........	725,9 [1]	663,2	594,4	557,8

L'irréversibilité du produit collagène-tanin n'est intégrale que si l'on opère avec des solutions étendues, ne contenant que de faibles proportions de tanin vis-à-vis du collagène, il y a alors combinaison pratiquement intégrale du tanin. En solution plus concentrée et lorsque les fonctions actives de la molécule protéique sont saturées, la fixation du tanin se fait par adsorption réversible suivant la loi de Freundlich.

Cas du formol. — Le formol bloque *irréversiblement* les fonctions aminées et la capacité de gonflement varie comme l'indique le tableau ci-dessous :

	Quantité de formol pour 100 de peau centrifugée avant traitement.					
	0.	0,01.	0,05.	0,10.	0,50.	1,0.
Gonflement G...	499,3 [1]	449,4	419,3	363,3	315,8	274,8

Conséquence. — Toute substance capable d'abaisser irréversiblement la capacité de gonflement du collagène est une substance tannante; son astringence est mesurée par l'intensité de cet abaissement.

---

[1] Dans une même série d'essais, la nature du collagène était rigoureusement homogène; mais, d'une série à l'autre, on a pris du collagène fourni par des peaux de nature très différente, donnant, dans l'expérience à blanc, des résultats différents.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques combinaisons de l'oxyde de germanium et de l'acide oxalique.* Note[1] de MM. **Jacques Bardet** et **Arakel Tchakirian**, présentée par M. G. Urbain.

On prépare l'acide germano-oxalique en traitant à l'ébullition par l'acide oxalique un excès d'oxyde de germanium, tel que la solution filtrée et concentrée dépose de l'oxyde GeO^2 par refroidissement.

L'oxyde GeO^2 étant soluble dans l'eau (6 à 8 pour 1000), la solution filtrée doit être aussi concentrée que possible.

L'acide germano-oxalique n'ayant pu être isolé, on s'est borné à déterminer sur plusieurs échantillons le rapport du poids du germanium à celui de l'acide oxalique. Ce rapport est resté constamment voisin de un tiers, d'où la formule $[Ge(C^2O^4)^3]H^2$.

Par concentration de la solution d'acide germano-oxalique, on obtient un liquide sirupeux incristallisable. L'addition d'alcool ou d'éther à la solution ne produit pas de précipité. Après quelques heures, il se produit une décomposition avec apparition d'un dépôt d'oxyde GeO^2, l'acide oxalique reste en solution.

En solution acétique, tout l'acide oxalique précipite par l'acétate de calcium.

L'oxyde de germanium et l'acide oxalique sont partiellement dissimulés dans ce composé. En effet, si l'on ajoute à la liqueur une solution titrée de soude, on n'arrive à neutraliser approximativement que les trois quarts de l'acide oxalique. L'addition de mannite permet la neutralisation ultérieure et seulement partielle de l'acide germanique.

De même, si l'on ajoute à la solution du composé oxalo-germanique un mélange $IK + IO^3K$, la quantité d'iode mise en liberté est toujours en déficit par rapport à l'acide oxalique. Même après 24 heures la réaction n'est pas complète, tandis qu'avec l'acide oxalique seul, elle est immédiate.

L'oxyde de germanium est beaucoup plus soluble dans le bioxalate d'ammonium que dans l'acide oxalique.

Après quelques séries de cristallisations de la solution de bioxalate, on obtient dans les fractions de queue un liquide sirupeux incristallisable et beaucoup plus acide que celui des fractions de tête.

---

(1) Séance du 18 novembre 1929.

Le rapport du poids de germanium à celui de l'acide oxalique dans ce produit est voisin de $\frac{1}{1,5}$, ce qui conduit à la formule

$$Ge(C^2O^4)^2, GeO(C^2O^4), xH^2O.$$

Le sel ainsi formé présente une grande stabilité vis-à-vis des réactifs, il n'est pas décomposé par l'acide sulfhydrique, et l'acide sulfurique ne le décompose qu'à haute température en laissant déposer de l'oxyde GeO^2.

La stabilité de ce corps vis-à-vis de l'acide sulfhydrique permet une séparation facile des éléments précipitables par ce réactif.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stabilité dans les spectres d'absorption. Absorption dans l'ultraviolet des diacides de la série grasse.* Note [1] de Mme **Ramart-Lucas** et M. F. **Salmon-Legagneur**, présentée par M. G. Urbain.

L'un de nous [2], en collaboration avec M. Hoch, a émis l'hypothèse que la position des courbes d'absorption dépend non seulement de la structure des molécules, mais aussi des possibilités de réactions intramoléculaires.

Cela revient à supposer implicitement que les deux groupements sur lesquels la réaction est imaginable s'attirent, en prenant le rapprochement minimum compatible avec la rigidité des valences et se déforment (d'où modification de l'absorption), d'autant plus qu'ils sont plus rapprochés.

Si cette conception est exacte, pour toute molécule contenant deux ou plusieurs fonctions susceptibles d'influence réciproque, l'absorption dépendra, non pas surtout du nombre d'atomes de carbone qui les sépare sur la chaîne carbonée, comme on paraît l'avoir généralement admis, mais surtout de leur distance dans l'espace, laquelle peut fort bien devenir plus petite quand le nombre d'atomes qui les sépare sur la chaîne devient plus grand.

Le déplacement des courbes d'absorption ne se fera pas forcément toujours dans le même sens, comme on le supposait, à mesure qu'un plus grand nombre d'atomes de carbone sépare les deux fonctions.

Nous avons commencé ce travail par l'étude de l'absorption des diacides de la série grasse à chaîne normale, depuis l'acide en C^2 jusqu'à l'acide en C^{18}.

---

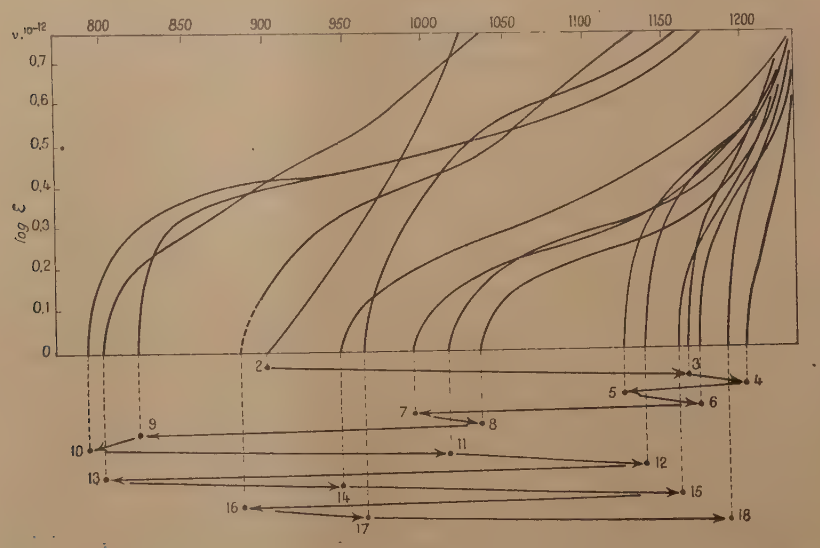
(1) Séance du 18 novembre 1929.

(2) Mme Ramart-Lucas et J. Hoch, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 696.

Les acides homologues de l'acide sébacique (C^{10}) ont été récemment découverts en de beaux travaux de M. Chuit [1] qui a bien voulu nous en confier des échantillons.

Nous donnons ici les courbes d'absorption de ces diacides. En abscisse, nous avons porté la fréquence multipliée par 10^{-12}, en ordonnées les logarithmes du coefficient d'absorption ε défini par la formule $I = I_0 e^{-\varepsilon c d}$.

Nous avons mesuré l'absorption de ces acides sur des solutions dans de l'alcool à 95°, à la concentration de 1/10 de molécule par litre, sauf pour les acides 1-16, 1-17 et 1-18, lesquels étant moins solubles, ont été examinés en solution à N/20.



Nous avons indiqué au-dessous de la figure à quel acide chaque courbe correspond en la désignant par le nombre d'atomes de carbone de l'acide. Ce même nombre indique aussi la position des carboxyles sur la chaîne puisque nous n'avons examiné ici que les acides à chaîne normale. Les flèches indiquent le déplacement des courbes, quand on passe d'un acide à l'acide homologue supérieur.

L'examen de ces courbes permet de constater :

---

[1] Ph. Chuit, *Helv. Chim. Acta*, 9, 1926, p. 264. — Chuit et J. Hausser, *Helv. Chim. Acta*, 12, 1929, p. 850.

1° Que les courbes d'absorption se déplacent vers l'ultraviolet quand on passe de l'acide oxalique (C^2) à l'acide succinique C^4; puis, pour les acides supérieurs jusqu'en C^{10}, les courbes sont déplacées vers le visible, puis de C^{10} à C^{12} vers l'ultraviolet pour revenir ensuite vers le visible avec l'acide en C^{13}, puis, jusqu'en C^{15}, le déplacement se fait vers l'ultraviolet pour revenir vers le visible avec le terme en C^{16}; enfin de C^{16} à C^{18} le déplacement a lieu vers l'ultraviolet;

2° Que ce déplacement ne varie pas de façon régulière avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone, il semble, surtout pour les premiers termes, qu'il y ait une alternance très nette entre les acides à nombre pair et les acides à nombre impair d'atomes de carbone.

Si ces expériences suffisent à montrer *que, dans cette série et suivant l'hypothèse émise, les courbes d'absorption ne se déplacent pas régulièrement dans un même sens à mesure que les fonctions s'éloignent sur la chaîne carbonée*, il est cependant nécessaire, pour tirer des conclusions sur la structure des molécules dans l'espace, d'effectuer de semblables déterminations dans d'autres séries (acides-alcools, glycols, aminoacides). Toutefois on ne peut s'empêcher de constater que la courbe de l'acide en C^{18} se place près de celle de l'acide adipique, l'un des diacides qui peut donner le plus facilement une cétone par cyclisation; or M. Ruzicka [1] a montré la possibilité d'obtenir à partir des diacides des cétones à grands noyaux dont l'une (qui précisément contient 17 atomes de carbone et peut se former à partir du diacide en C^{18}) se rencontre dans la nature.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Température d'inflammation spontanée des mélanges gazeux d'air et d'hydrocarbures saturés. Influence de la pression et du chauffage préalable.* Note [2] de MM. **P. Mondain-Monval** et **B. Quanquin**, présentée par M. Henry Le Chatelier.

Au cours de précédentes recherches [3], nous avons mis en évidence l'oxydation directe des vapeurs d'hydrocarbures saturés au moyen d'air sous pression, à une température voisine de 230°.

Nous avons cherché à retrouver le même phénomène en opérant à la

---

[1] Voir la belle conférence faite par M. Ruzicka, le 2 juin 1928, devant la Société chimique de France (*Bull. Soc. chim.*, 4e série, 43, 1928, p. 1145).

[2] Séance du 18 novembre 1929.

[3] Dumanois et Mondain-Monval, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 740.

pression atmosphérique. Cette recherche exposée ci-dessous fait apparaître quelques différences permettant d'étudier l'influence de la pression et de la durée de pré-chauffage du mélange gazeux sur la température d'inflammation spontanée.

Dans un tube de verre de 80^{cm} de long et 2^{cm} de diamètre intérieur, chauffé par une grille à combustion, nous faisons passer un mélange d'air et de vapeur de pentane; ces gaz étant au préalable chauffés isolément à l'intérieur du tube et leurs débits étant réglables au moyen de robinets.

L'extrémité du tube est raccordée par une allonge à un ballon entouré de glace, puis à divers barbotteurs. On élève lentement la température du tube. Tout d'abord, il se condense simplement dans le ballon du pentane.

Vers 200°, on observe une faible coloration violette du réactif de Schiff, placé dans l'un des barbotteurs que traversent les vapeurs; coloration qui devient très nette vers 270°, en même temps qu'on peut déceler de l'anhydride carbonique. A 325°, le tube de réaction, l'allonge et le ballon se remplissent d'une sorte de fumée blanche très pesante, donnant une très forte réaction des aldéhydes. Au même instant, le thermomètre indique une poussée de température presque instantanée d'environ 40°. Si l'on vient alors, par le jeu des robinets, à augmenter la proportion d'air contenu dans le mélange, les fumées disparaissent et la température retombe en quelques secondes. En ramenant la température au point précédemment indiqué, la réaction se manifeste à nouveau et se poursuit ensuite d'une façon continue. Le liquide condensé dans le ballon est partagé en deux couches; la plus légère, qui est la plus importante, possède une odeur piquante particulièrement suffocante et contient à côté de beaucoup de pentane non oxydé une notable proportion d'aldéhyde formique et une petite quantité des aldéhydes acétique et butyrique.

La couche inférieure aqueuse est brun jaunâtre, fortement acide au tournesol et riche en acides gras. C'est elle qui, dans un état d'extrême division, constitue les fumées opaques observées.

Ces résultats concordent avec ceux de Wheeler et Blair [1], qui, opérant à des températures sensiblement plus élevées, voisines de 500°, ont noté la présence d'aldéhydes dans les produits d'oxydation d'hydrocarbures non saturés et de la vapeur d'hexane, fait récemment confirmé par Callendar avec le même hydrocarbure.

Nous avons obtenu des résultats tout à fait semblables avec l'hexane, l'heptane, l'octane et les essences commerciales pour automobiles, les températures d'apparition des fumées et de la poussée de température ne variant que peu d'un hydrocarbure à l'autre. [Pentane, 325°; Hexane, 330°; Heptane, 325-330°; Octane, 269°; Essence (densité, 0,72), 330°].

Nous avons tenté d'abaisser la température d'apparition des fumées par l'emploi d'un catalyseur d'oxydation, tel que le cuivre placé à l'intérieur du

---

(1) Wheeler et Blair, *J. Soc. Chem. Ind.*, **42**, 1923, p. 491.

tube, mais sans obtenir de différences appréciables. Les variations de concentration en hydrocarbures n'ont pas paru influencer la température d'apparition des fumées.

Nous ajouterons qu'au cours de ces oxydations, en plaçant l'appareil dans une pièce tout à fait obscure, nous avons observé dans le tube une faible luminescence bleuâtre, au moment de l'apparition des fumées, sorte de flamme froide signalée autrefois par Perkin ([1]) dans l'oxydation de l'éther.

Rapprochant les résultats obtenus avec un mélange à 50 pour 100, nous trouvons comme température d'oxydation :

N°.	Récipient.	Pression au moment où se produit la poussée.	Durée de chauffage préalable.	Température.
1....	Bombe d'acier	13 kg	35 minutes	225°
2....	Bombe d'acier	1,8	35 minutes	240
3....	Bombe en verre	1,8	35 minutes	240
4....	Tube de verre	P. atmosphérique	3 secondes	325

La durée de chauffage de 3 secondes représente le délai qui s'écoule entre le mélange des gaz chauffés isolément à 325° et le moment où ce mélange donne naissance aux fumées et à la flamme froide. Lorsqu'on augmente ce débit, la flamme se déplace dans le sens de marche des gaz et se rapproche de leur point de mélange lorsqu'on le ralentit. Les chiffres ci-dessus font bien ressortir que l'écart observé entre les températures d'oxydation dans la bombe et dans le tube tient, pour une certaine part, à la différence de pression ; puisque à une élévation de pression de 11^{kg} correspond un abaissement de 15° de la température d'oxydation. Mais ils mettent également en évidence l'influence de la durée du chauffage préalable des mélanges combustibles sur la température d'inflammation, celle-ci s'abaissant avec la durée du chauffage. Ces faits expliquent dans une certaine mesure l'écart des températures d'inflammation observées dans la bombe et celles beaucoup plus élevées que l'on détermine habituellement par la méthode de Moore.

([1]) Perkin, *J. Chem. Soc.*, **41**, 1882, p. 363.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'autoxydation de l'acide abiétique. Action des catalyseurs.* Note [1] de MM. **G. Dupont** et **J. Lévy**, présentée par M. G. Urbain.

Dans une Note précédente, nous avons, par l'étude dynamique de la réaction à volume constant, montré que l'autoxydation de l'acide abiétique est un exemple typique d'autocatalyse et que le rapport

$$b = \frac{100}{p(p_0 - p)} \times \frac{dp}{dt}$$

(dans lequel p est la pression de l'oxygène à l'instant t et p_0 sa pression initiale) reste sensiblement constant pendant toute la durée de la réaction.

Nous étudierons ici l'influence de catalyseurs divers sur cette vitesse d'oxydation spontanée, et pour cela, conservant le dispositif précédemment décrit pour l'étude à volume constant, nous comparerons, non pas les vitesses de réaction, qui varient à chaque instant, mais les valeurs des rapports b.

Catalyseurs négatifs (Antioxygènes). — Alors que, pour un essai témoin sans catalyseur, en solution benzénique à 40 pour 100, le rapport caractéristique b est voisin de 0,011 (le temps étant exprimé en minutes et la pression en millimètres de mercure) nous avons trouvé :

Avec 1/1000 d'hydroquinone	$b = 0{,}00019$
Avec 1/2000 d'acide pyrogallique	0,0006
Avec 1/1000 de résorcine	0,0014
Avec 1/100 de phénol	0,0056
Avec 1/1000 de thymol	0,0022

Ces divers phénols ou polyphénols sont donc, comme MM. Moureu et Dufraisse l'ont constaté dans un grand nombre de cas, doués de pouvoir antioxygène à des degrés variés. En revanche, l'acide picrique et l'acide salicylique n'ont pas d'action sensible. Il en est de même de l'iode et du soufre.

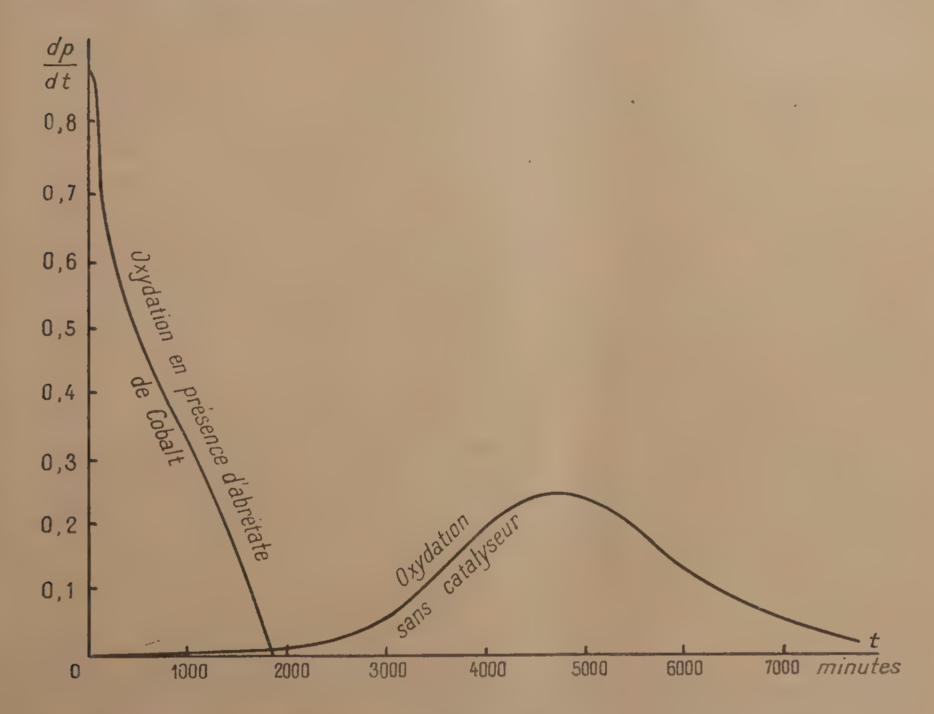
Chose remarquable, l'*acide sulfurique* est ici un antioxygène puissant; les acides sulfureux et sulfhydrique sont des antioxygènes plus faibles, tandis que les acides chlorhydrique, acétique et benzoïque, sont sans action.

---

[1] Séance du 12 novembre 1929.

Le caoutchouc agit comme antioxygène puissant, peut-être à cause des produits sulfurés qu'il contient.

Les divers abiétates métalliques ont une action nette, tantôt positive, tantôt négative sur la vitesse d'oxydation, et ceci a un assez vif intérêt pratique. La plupart de ces abiétates ont, au début du moins, une action nettement antioxygène. Tel est d'abord le cas de l'abiétate de cadmium ($\frac{5}{1000}$) qui, au début, est aussi antioxygène que l'hydroquinone ($b = 0,00017$) mais perd progressivement cette propriété. Les abiétates de zinc, de cuivre



de magnésium, de plomb, de sodium présentent ce même phénomène bien que d'une façon moins nette.

Catalyseurs positifs d'oxydation. — Mais beaucoup d'abiétates métalliques ont, parfois, après une première phase à action antioxygène, des propriétés nettement prooxygènes : il se produit un véritable « déclenchement » de l'oxydation après une période « d'incubation » assez prolongée. Tels sont les cas des abiétates de nickel, de manganèse, de fer, de mercure.

Mais le plus puissant des catalyseurs positifs trouvés ici est *l'abiétate de*

cobalt. Dans les courbes de la figure, sont représentées les vitesses d'oxydation, à volume constant $\left(\frac{dp}{dt}\right)$ d'une part, sans catalyseur, d'autre part avec $\frac{1}{1000}$ d'oxyde de cobalt combiné. On voit que, dans ce dernier cas, l'oxydation se produit de suite à une allure très vive, puis sa vitesse décroît (sensiblement comme la pression p) et tout l'oxygène est absorbé dans le tube catalysé, avant que la vitesse ait pris une valeur sensible dans le tube non catalysé.

Influence des solvants. — Les essais précédents étant faits en solution xylénique, nous avons varié les solvants et constaté que :

1° L'*alcool absolu* a une action nettement antioxygène et provoque un long retard dans le déclenchement de l'oxydation en présence d'abiétate de cobalt.

2° L'*acide acétique* se comporte sensiblement comme le xylène.

3° Le *tétrachlorure de carbone* réduit fortement l'activité du catalyseur cobaltique.

Nous avons vu, dans ce qui précède, combien la vitesse d'oxydation à l'air de l'acide abiétique est affectée par la présence d'une foule de catalyseurs. Ceci vient illustrer la théorie si remarquable de Moureu et Dufraisse.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des alcalis caustiques à haute température sur les matières albuminoïdes*. Note (1) de M. **Lucien Dupont**, présentée par M. C. Matignon.

La constitution des matières albuminoïdes est suffisamment connue par l'étude des produits de leur décomposition hydrolytique, telle que l'a effectuée d'abord Schützenberger, pour qu'*a priori* on puisse entrevoir dans quel sens se fera l'action des alcalis caustiques sur les albuminoïdes à une température aussi élevée que possible sans qu'il y ait destruction par carbonisation.

Cette action doit être la résultante d'une hydrolyse complète des constituants éthérifiés ou salifiés de la molécule albuminoïde, suivie, grâce à la haute température, de la substitution des groupes oxhydriques OH aux

(1) Séance du 18 novembre 1929.

groupes NH^2 avec départ d'ammoniaque, suivant la réaction

$$R.NH^2 + H.OH = NH^3 + R.OH.$$

Cette dernière transformation est suivie immédiatement de l'oxydation du groupe CH^2OH, en groupe COH d'après la réaction de Dumas :

$$R.CH^2OH + K.OH = R.CO^2K + H^4.$$

Enfin il peut y avoir départ de groupes CO^2, si plusieurs de ces groupes sont unis au même atome de carbone :

$$R\left<\begin{matrix}CO^2K\\CO^2K\end{matrix}\right. + KOH = R\left<\begin{matrix}H\\CO^2K\end{matrix}\right. + CO^3K^2.$$

J'ai opéré d'abord sur quelques grammes de matière dans des tubes de fer plongés dans un bain de soudure, puis sur 7^{kg} d'albumine et 7^{kg} de gélatine dans une cuve de fonte à la température de 325-350° qui laisse à peu près intacts les composés formés.

Les résultats analytiques obtenus dans des tubes : quantité d'ammoniaque dégagée, quantités d'acide oxalique et acides gras volatils formés sont suffisamment constants pour un même albuminoïde et pourraient même servir de base à des méthodes analytiques détournées pour établir le degré de pureté de certains produits de cette nature.

Dans le traitement en grand j'ai opéré de la façon suivante :

La cuve de fonte, fermée, munie d'un réfrigérant descendant avec un agitateur mécanique, contenait la potasse fondue à 325°. La matière à étudier était projetée par petits fragments, l'appareil étant en mouvement. Le résidu de la fusion fut dissous dans l'eau, acidifié par l'acide phosphorique, et distillé pour entraîner les acides organiques volatils. Ceux-ci furent transformés en sel de soude, évaporés et éthérifiés par le mélange sulfovinique. Une distillation fractionnée assez pénible permet de séparer les éthers les uns des autres et de les identifier.

L'acide oxalique a été séparé et dosé à la façon habituelle.

Les acides bibasiques ont été isolés par épuisement à l'éther de la solution débarrassée des acides volatils.

L'alcool méthylique a été isolé en nature après plusieurs distillations et rectifications.

Voici les produits qui ont pu être isolés :

1° Des acides gras monobasiques simples dont le nombre et les proportions formés varient suivant la matière employée. Il est cependant à

remarquer que l'albumine d'œufs a fourni la série complète des acides depuis l'acide formique en C1 jusqu'à l'acide caprylique en C8 (sauf l'acide en C7);

2° Une proportion considérable d'acide oxalique variable avec le corps albuminoïde mis en œuvre;

3° Quelques acides gras bibasiques, acide succinique, acide adipique, (ils n'ont pas été dosés);

4° De l'acide benzoïque dans l'albumine d'œufs;

5° De l'alcool méthylique (albumine d'œufs);

6° Un dégagement d'ammoniaque correspondant à la presque totalité de l'azote contenu dans l'albuminoïde;

7° Des acides scatols carboniques étudiés par Nencki;

8° Des composés gazeux combustibles méthane et homologues qui n'ont pas été étudiés.

L'acide oxalique doit provenir en majeure partie des groupes aminés donnant naissance au glycocolle; la proportion de 45 pour 100 d'acide oxalique fourni par la gélatine confirme cette manière de voir; il peut provenir aussi de l'oxydation des acides alpha aminés, arginine, alanine, leucine, mais plus probablement ces acides, après oxydation du groupe $CH.NH^2$, perdent $1 CO$ et donnent naissance : l'alanine à l'acide acétique, la leucine à l'acide valérianique, etc.

L'acide formique, que l'on trouve toujours en proportion sensible malgré l'oxydation qu'il subit dès 250°, doit provenir de l'oxydation de groupes uréides comme l'arginine et la guanidine.

Les acides bibasiques tels que l'acide succinique, doivent provenir de groupements producteurs d'acide aminoglutarique.

Voici résumés en tableau les résultats obtenus, ramenés à 100 grammes de matière :

	Albumine d'œufs.	Gélatine.
Acide oxalique	22	40,4
Acide formique	2	2
Acide acétique	25	14
Acide propionique	6	1,6
Acide butyrique	1	0
Acide valérianique	7	2
Acide caproïque	2	2
Acide caprylique	1	0,5
Acide benzoïque	1	0,5
Alcool méthylique	0,5	0

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques réactions de l'acétal propargylique.* Note [1] de M. J. **Grard**, présentée par M. Matignon.

Les réactions de l'acétal propargylique que j'ai étudiées peuvent se classer en trois groupes :

1. Réactions portant sur l'hydrogène terminal acide. — *a. Précipité cuivreux.* — Il résulte de l'action du chlorure cuivreux ammoniacal sur une solution alcoolique de l'acétal. Après lavage à l'eau ammoniacale, à l'alcool et à l'éther, le précipité se présente sous la forme d'une poudre cristalline jaune serin, légèrement soluble dans le chloroforme, de formule

$$Cu^{I}-C\equiv C-CH(OC^2H^5)^2.$$

Doublement de la molécule. — Par oxydation à l'aide d'une solution alcaline de ferricyanure de potassium, le précipité cuivreux permet de doubler la molécule et, par là même, de préparer un diacétal diacétylénique. Celui-ci bout sous 3^{mm} à 140-141°. C'est un liquide légèrement coloré se solidifiant à — 8°,

$$d=0,9730;\qquad n=1,4638;\qquad \text{R. M}=71,94\ (\text{th}: 69,42).$$

La réfraction moléculaire est fortement augmentée par à la conjugaison des deux fonctions acétyléniques, mais l'analyse s'accorde avec la formule

$$(C^2H^5O)^2HC-C\equiv C-C\equiv C-CH(OC^2H^5)^2.$$

b. Précipité argentique. — Il s'obtient par action de l'azotate d'argent ammoniacal sur l'acétal propargylique purifié par cristallisation dans l'alcool, il répond à la formule

$$Ag-C\equiv C-CH(OC^2H^5)^2.$$

Le précipité argentique permet de préparer les composés monoiodé

$$IC\equiv C-CH(OC^2H^5)^2.$$

et triiodé

$$I^2C=CI-CHO,$$

décrits dans la Note précédente [2].

---

(1) Séance du 18 novembre 1929.

(2) *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 541.

A cet effet il est délayé au sein de l'eau; on ajoute alors la quantité théorique d'iode dissous dans l'iodure de potassium. Après réaction le composé iodé est extrait par des épuisements à l'éther et purifié soit par rectification (monoiodure) soit par cristallisation (triiodure).

2. Réactions affectant la fonction acétal. — *a. Condensation avec l'uréthane.* — Si l'on verse l'acétal propargylique dans une solution aqueuse d'uréthane légèrement acidulée, le milieu se prend lentement en masse. Le précipité blanc volumineux est essoré puis dissous à chaud dans l'alcool, il se dépose par refroidissement sous forme de longues aiguilles soyeuses, facilement sublimables dans le vide, fondant nettement à 180-180°,5 et se conservant sans altération. Formule du composé d'après l'analyse

$$H-C\equiv C-CH(NH-CO^2-C^2H^5)^2.$$

b. Condensation avec l'urée. — Elle aboutit à un solide complexe, insoluble dans les solvants organiques usuels et se décomposant avant fusion; lavé soigneusement à l'eau, l'alcool et l'éther; il répond à la formule d'une triuréine

$$\begin{array}{c} H^2N-CO-NH\quad NH-CO-NH\quad NH-CO-NH^2 \\ \diagdown\ \diagup \qquad\qquad \diagdown\ \diagup \\ HC-C\equiv CH\qquad HC-C\equiv CH. \end{array}$$

3. Réactions portant a la fois sur l'H acide et sur la fonction acétal. — L'action des magnésiens R-Mg-Br sur l'acétal propargylique peut conduire dans certaines conditions par élimination d'une fonction éthoxy à un magnésien d'un éther-oxyde $Br-Mg-C\equiv C-CH-OC^2H^5-R$. Décomposé par l'eau, ce dernier fournit l'éther-oxydé correspondant

$$H-C\equiv C-CH\,OC^2H^5-R.$$

Au contact d'une solution saturée de bichlorure de mercure, cet éther-oxyde donne un abondant précipité blanc, complexe facilement hydrolysable par ébullition dans l'eau chlorhydrique avec production d'une cétone méthylée, éthoxylée

$$CH^3-CO-CHO\,C^2H^5-R.$$

Ainsi, à partir de l'acétal propargylique et du magnésien de bromure d'éthyle, nous avons préparé l'éther-oxyde

$$H-C\equiv C-CH-OC^2H^5-C^2H^5\quad (\text{Eb. } 108°).$$

$$d_{22}=0,8096;\qquad n_{22}=1,4072;\qquad \text{R. M}=34,07\ (\text{th. } 34,16).$$

et la cétone

$$CH^3 - CO - CH - OC^2H^5C^2H^5 \quad (\text{Eb. } 76^\circ \text{ sous } 67^{mm});$$
$$d_{17} = 0,8849; \quad n_{14} = 1,4075; \quad \text{R. M} = 36,19 \ (\text{th. } 36,18).$$

Par l'action d'un mélange équimoléculaire de chlorhydrate de semicarbazide et d'acétate de potassium, il est aisé d'obtenir la semicarbazone. Recristallisée par refroidissement d'une solution alcoolique saturée, elle fond à 93-95° du bloc Maquenne. Formule :

$$CH^3 - C(= N - NH - CO - NH^2) - CH - OC^2H^5 - CH^3.$$

A partir de l'acétal propargylique et du magnésien de bromure phényle, on obtient l'éther-oxyde

$$H - C \equiv C - CH - OC^2H^5 - C^6H^5 \quad (\text{Eb. } 100\text{-}105^\circ \text{ sous } 15^{mm});$$
$$d_{17} = 1,023; \quad n_{15} = 1,5365; \quad \text{R. M} = 48,8 \ (\text{th. } 49,03).$$

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode générale de préparation des amines primaires et secondaires.* Note de MM. **A. Guyot** et **M. Fournier**, présentée par M. C. Matignon.

Le procédé de préparation des amines qui fait l'objet de la présente Communication a pour point de départ une observation de laboratoire assez inattendue : ayant été conduit à chauffer en autoclave, en vue d'une toute autre recherche, un mélange de cyclohexanol et d'aniline vers 170° avec une petite quantité de nickel obtenu par réduction de son oxyde à 300°, nous avons été surpris d'obtenir en abondance de la cyclohexylaniline formée en vertu de l'équation :

$$C^6H^{11}OH + C^6H^5NH^2 = C^6H^5NHC^6H^{11} + H^2O.$$

Nous savions déjà, grâce aux travaux de Sabatier et Mailhe [1], que les alcools sont susceptibles de réagir sur l'ammoniac ou les amines primaires et secondaires en présence de certains catalyseurs de déshydratation tels que la zircone, l'alumine, la thorine, etc. pour donner les amines substituées correspondantes, mais on n'avait pas encore signalé, du moins à notre connaissance, de réactions analogues en présence de catalyseurs métalliques

---

(1) P. Sabatier et Mailhe, *Comptes rendus*, 148, 1909, p. 898; 153, 1911, p. 160 et 1204. — Voir aussi Mailhe et F. de Godon, *Comptes rendus*, 166, 1918, p. 467-469.

proprements dits et nous nous sommes demandé s'il ne s'agissait pas ici d'une réaction nouvelle et très générale dont le mécanisme, bien différent de celui étudié par Sabatier et Mailhe, pourrait s'expliquer de la façon suivante :

Sous l'influence du catalyseur, l'alcool se transformerait d'abord en aldéhyde (ou en cétone) par déshydrogénation [équation (1)], laquelle réagirait aussitôt sur l'ammoniac ou l'amine mise en œuvre pour donner une aldimine (ou une cétimine) simple ou substituée [équation (2)] qui conduirait à la base nouvelle par fixation de l'hydrogène libéré dans la première phase [équation (3)]. Le processus de la réaction pourrait donc s'écrire :

$$(1) \qquad R\,CH^2OH = R\,CHO + H^2,$$
$$(2) \qquad R\,CHO + R'NH^2 = R\,CH = N\,R' + H^2O,$$
$$(3) \qquad R\,CH = N\,R' + H^2 = R\,CH^2 - NH - R',$$

avec la réaction globale

$$R\,CH^2OH + R'NH^2 = R\,CH^2 - NH\,R' + H^2O.$$

Le dédoublement de l'alcool [équation (1)], qui, en l'absence d'amine, serait limité par la réaction inverse, se poursuivrait ici jusqu'à transformation totale, puisque deux des facteurs de l'équilibre disparaîtraient au fur et à mesure de leur formation conformément aux équations (2) et (3).

L'expérience a confirmé ces prévisions, et les exemples que nous donnons dans un autre Mémoire sont assez variés pour établir la généralité de la méthode.

Disons seulement ici que dans de nombreux cas, nous avons obtenu la base cherchée avec des rendements voisins de la théorie et qu'il nous a été possible parfois de saisir en cours d'opération les aldéhydes ou les cétones dont nous admettons intermédiairement la formation dans le mécanisme de la réaction tel que nous venons de l'exposer.

Pour préparer les amines par notre procédé, il suffit en principe de faire passer sur une traînée de nickel chauffé vers 160°-200° un mélange de vapeur d'alcool et d'ammoniac ou d'une base primaire quelconque ; mais la production est assez faible, et il est bien préférable lorsqu'on n'est pas limité par des pressions excessives, d'opérer en phase liquide dans un autoclave muni d'un agitateur énergique. On sépare ensuite par une simple distillation l'amine nouvelle de l'eau formée dans la réaction et des matières premières qui n'ont pas réagi et qui peuvent, sans autre purification, servir pour une nouvelle opération.

La température a une influence prépondérante sur la marche de la réaction et doit être déterminée dans chaque cas particulier en raison de la nature des produits qu'on veut obtenir : à 150°, par exemple, avec l'ammoniac et le cyclohexanol, il ne se forme pratiquement, en autoclave, que de la monocyclohexylamine, tandis qu'à 190°, on n'obtient presque uniquement que de la dicyclohexylamine.

Comme il était facile de le prévoir, le nickel peut être remplacé dans toutes ces préparations par l'un quelconque des métaux communs (cobalt, cuivre, fer, etc.), connus comme catalyseurs d'hydrogénation; cependant, le nickel semble plus particulièrement indiqué, et c'est avec ce métal que nous avons effectué la plupart de nos essais.

Puisque nos amines résultent de l'hydrogénation d'aldimines ou de cétimines, nous ne pouvons obtenir, du moins en principe, que des amines primaires ou secondaires; de fait nous n'avons jamais rencontré de bases tertiaires au cours de nos recherches et Mignonac ([1]) n'en a pas davantage signalé la formation dans la mise en œuvre de son intéressant procédé de préparation des amines par hydrogénation d'un mélange équimoléculaire d'ammoniac et d'aldéhydes ou de cétones. L'obtention de bases tertiaires, formées, il est vrai, en vertu d'un mécanisme différent et facile à concevoir, n'est cependant pas exclue d'une façon absolue puisque Skita et Keil ([2]) ont obtenu ces bases en quantité abondante par hydrogénation d'un mélange d'ammoniac et d'aldéhyde en présence de platine colloïdal; ce n'est, pensons-nous, qu'une question de température et de catalyseur.

Si notre mode de préparation des amines n'a pas toute la généralité de celui décrit par Sabatier et Mailhe, puisqu'il ne peut utiliser que des alcools primaires ou secondaires, par contre il présente l'avantage d'employer des catalyseurs qui travaillent à température beaucoup plus basse, ce qui évite toute altération de l'amine; d'autre part, nos catalyseurs n'ont aucune tendance à donner, aux dépens de l'alcool mis en œuvre, de ces carbures éthyléniques dont la formation est presque inévitable avec les catalyseurs de déshydratation préconisés par Sabatier et Mailhe; les rendements seront donc en général plus élevés et les traitements plus simples.

([1]) Mignonac, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 223.

([2]) Skita et Keil, *D. Chem. Gesel.*, 61, 1928, p. 1682.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques propriétés des carbonates organomagnésiens mixtes vrais.* Note [1] de M. **D. Ivanoff**, transmise par M. V. Grignard.

1. Les carbonates organomagnésiens mixtes vrais que j'ai obtenus [2], chauffés avec les dérivés organomagnésiens, se décomposent, d'après l'équation

$$R.O.CO^2.MgX + R_1MgX_1 = R.O.MgX_1 + R_1.CO^2.MgX.$$

Évidemment en même temps $R_1.MgX_1$ réagit sur $R_1.CO^2.MgX$ et donne l'alcoolate tertiaire correspondant $(R_1)^3.CO.MgX$ [3].

Pour déterminer quantitativement le degré de la réaction il faut doser l'acide $R_1.CO^2H$ et l'alcool $(R_1)^3.C.OH$. Dans ce but il convient d'employer des $R_1.MgX_1$ dont *le carboxylate magnésien* forme peu, ou presque pas, d'alcool tertiaire, comme par exemple $C^6H^5.CH^2.MgCl$, ou bien, tels que $C^6H^5.MgBr$, qui donne un alcool tertiaire solide, facilement isolable. D'autre part, les acides obtenus doivent être peu solubles dans l'eau pour qu'on puisse les extraire totalement.

Le mode opératoire que j'ai suivi est le suivant : Le carbonate étant obtenu, à partir de 0,1 à 0,2 mol-g de RX, le gaz carbonique, dissous dans l'éther, est chassé en distillant la majeure partie de ce solvant. Puis on ajoute $R_1.MgX_1$ et le mélange est chauffé pendant 8 heures, au réfrigérant ascendant. L'hydrolyse est faite d'abord sans acide minéral, pour éviter la décomposition du carbonate qui n'a pas réagi et qui pourrait carbonater $R_1.MgX$, libre; et après seulement, on ajoute de l'acide minéral. L'acide organique est dosé volumétriquement, et l'alcool tertiaire, par pesée.

Voici quelques résultats obtenus :

Carbonate préparé à partir de	$R_1.MgX_1$ préparé à partir de	Acide.	Alc. tertiaire.	Carbonate décomposé [4].
		g	g	%
0,2 mol-gr $C^2H^5.Br$	0,2 mol-gr $C^6H^5.Br$	3,5	5,5	26,4
0,15 » »	0,3 » »	0,7	14,5	41 [5]
0,15 » »	0,2 » $C^6H^5.CH^2.Cl$	7,4	–	40,4
0,2 » *n*-$C^4H^9.Br$	0,2 » $C^6H^5.Br$	5,3	5	33,3
0,15 » *iso*-$C^5H^{11}.Br$	0,3 » »	7	3,7	54

---

(1) Séance du 12 novembre 1929.

(2) *Comptes rendus*, 189, 1923, p. 51.

(3) V. Grignard, *Bull. Soc. Chim.*, 31, 1904, p. 278 et 251.

(4) Dans ce calcul il est tenu compte des rendements en $R.MgX$ et $R_1.MgX_1$ donnés par H. Gilman, E. A. Zoeller et J. B. Dickey, *Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 1576.

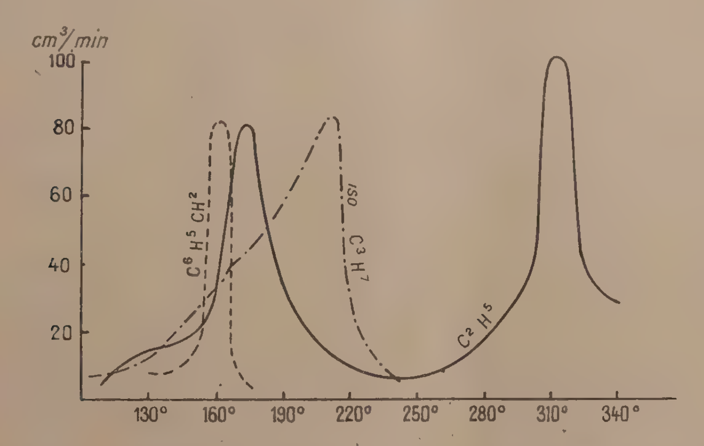
(5) Le chauffage est fait en milieu benzénique (P. E. = 80°).

2. Les carbonates, soumis à une pyrogénation, se décomposent en deux phases. Tout d'abord, il se dégage du gaz carbonique et l'alcoolate magnésien est régénéré; celui-ci, à son tour, se décompose en hydrocarbure éthylénique correspondant ([1]), par exemple :

(I) $C^2H^5.O.CO^2.MgBr = CO^2 + C^2H^5.O.MgBr,$

(II) $2C^2H^5.O.MgBr = 2C^2H^4 + MgBr^2 + MgO + H^2O.$

Le mode opératoire est celui que j'ai employé pour la pyrogénation des alcoolates magnésiens ([1]). La décomposition d'après (I) commence vers 110°, tandis que celle d'après (II) pour les alcoolates primaires se fait vers 300°, et, pour les alcoolates secondaires, vers 200°.



Les courbes ci-dessus font connaître l'allure de cette décomposition. Pour le carbonate d'éthyle, ces deux phases sont très distinctes; pour celui d'isopropyle, avant que la première décomposition soit finie, la deuxième commence. Enfin, pour le carbonate de benzyle, la courbe ne donne que la première phase, la deuxième n'apparaissant que vers 380° et donnant un produit non volatil $(C^6H^5.CH)^n$.

([1]) D. Ivanoff, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1259.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Nouvelles observations sur la dissymétrie des figures de corrosion obtenues par un liquide isotrope actif.* Note de M. L. **Royer**, présentée par M. Pierre Termier.

1. J'ai montré [1] que, dans la corrosion par un liquide isotrope actif, un cristal holoèdre pouvait prendre des formes hémièdres holoaxes et un cristal parahémièdre, des formes tétartoèdres.

Des essais entrepris depuis ont mis en évidence qu'un cristal antihémièdre pouvait également prendre des formes tétartoèdres dans la décroissance en milieu actif.

La calamine, silicate de zinc hydraté, cristallise dans l'antihémiédrie du système terbinaire. Les cristaux sont très facilement attaqués par toute une série d'acides organiques.

Les figures de corrosion obtenues avec des acides organiques *inactifs* sur une face g^1 (010) indiquent l'absence d'un centre de symétrie C et l'existence d'un plan de symétrie h^1 (100) normal à g^1 (010). Les figures présentées par les deux faces (010) et $(0\bar{1}0)$ sont symétriques les unes des autres par rapport à la rangée [001] qui, pour le cristal, est un axe binaire de symétrie L^2.

Ces conditions sont en accord avec l'existence dans la calamine des éléments de symétrie $L^2 P' P''$.

Mais quand la corrosion résulte de l'action d'une solution concentrée d'un acide organique *actif*, les figures de corrosion sur la face g^1 (010) cessent d'être symétriques par rapport au plan (100). Tout se passe comme si ce plan de symétrie n'existait pas.

Les figures obtenues avec les acides actifs sur les faces (010) et $(0\bar{1}0)$ sont comme précédemment symétriques les unes des autres par rapport à l'axe L^2.

Sur le simple vu de ces figures, on serait amené à attribuer à la calamine comme seul élément de symétrie un axe binaire L^2 et à la classer dans l'hémiédrie holoaxe du système binaire qui peut être considéré comme la tétartoédrie orthorhombique.

Ainsi un cristal antihémièdre décroissant dans un milieu actif peut prendre des formes tétartoèdres.

[1] L. Royer, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1176-1178 et 1303-1305.

2. Les essais décrits ci-dessous ont été faits sur des cristaux droits et gauches d'acide tartrique, afin de rechercher l'influence d'un milieu actif sur les formes de décroissance d'un cristal hémièdre holoaxe.

Pour simplifier le langage, je noterai dans la suite le cristal droit D, le cristal gauche G, le liquide inactif *i*, le liquide actif droit *d* et le liquide actif gauche *g*. D*d* désignera les figures résultant de l'attaque du cristal droit par le liquide droit, D*g* celles dues à l'action du liquide gauche sur le cristal droit, et ainsi de suite.

J'ai attaqué successivement les cristaux droits et gauches d'acide tartrique par l'alcool éthylique inactif, l'alcool amylique inactif, l'acide lactique de fermentation inactif, l'alcool butylique secondaire droit (méthyl-éthylcarbinol); l'alcool amylique secondaire gauche (méthylpropylcarbinol); l'acide paralactique droit; le menthol droit, le terpinéol droit et le terpinéol gauche.

En milieu inactif, les figures de corrosion sont toujours telles que l'on a : D*i* énantiomorphe de G*i*.

Mais les conditions changent dans l'attaque par une substance active. Ainsi, sur les faces *p* (001) d'un cristal droit et d'un cristal gauche, les figures produites par le même alcool droit ne sont plus, comme les plans *p* (001) eux-mêmes, énantiomorphes. Il n'y a plus aucune relation de symétrie entre elles; leurs contours et leurs positions relatives sont totalement dissemblables. On a D*d* différent de G*d*.

Les mêmes faits se retrouvent dans l'attaque avec un alcool gauche : on a D*g* différent de G*g*.

Mais ce n'est pas tout; en comparant D*d* à G*g* on constate que ces deux sortes de figures sont énantiomorphes par rapport au plan g^1 (010). Il en est de même pour D*g* et G*d*.

Dans l'attaque d'un cristal hémièdre holoaxe (D et G) en milieu actif (*d* et *g*), il peut donc y avoir les relations suivantes entre les quatre formes possibles D*d*, D*g*, G*d* et G*g* des figures de corrosion : D*d* énantiomorphe de G*g*; D*g* énantiomorphe de G*d*; D*d* différent de G*d* et D*g* différent de G*g*.

GÉOLOGIE. — *Subdivisions de la nappe des Schistes lustrés en Haute-Maurienne.* Note de M. **E. Raguin**, présentée par M. Pierre Termier.

Les Schistes lustrés forment dans les Alpes franco-italiennes une nappe de charriage recouvrant les terrains de la nappe du Grand-Saint-Bernard (IV). Jusqu'à ces derniers temps on n'a pas tenté de les subdiviser malgré leur énorme épaisseur, faute de repère stratigraphique ou de surface de discontinuité assez manifeste. On les considérait comme un ensemble constituant l'enveloppe mésozoïque des gneiss des nappes pennines supérieures, principalement de la nappe du Mont Rose (V). Récemment F. Hermann [1] a été conduit à envisager les lames de gneiss éparses dans les Schistes lustrés des Alpes franco-italiennes comme des écailles de terrains prétriasiques appartenant à la nappe de la Dent Blanche (VI). Ces Schistes seraient alors, pour la plus grande part, la couverture de cette nappe dont les éléments, fortement imbriqués, auraient dépassé et laminé sous eux la nappe V.

Le lever des feuilles *Tignes* et *Lanslebourg* de la Carte géologique à $\frac{1}{50000}$ m'a permis d'examiner ces roches. Par suite de l'abaissement axial au Sud du Grand-Paradis, on voit en Haute-Maurienne une zone plus interne de la nappe des Schistes lustrés que dans le reste des Alpes françaises. Vers la base de cette zone, c'est-à-dire dans les massifs de la vallée d'Avérole au sud-est de Bessans, ces schistes sont extrêmement riches en intercalations de Roches vertes, et en même temps les lames de gneiss et micaschistes y prennent une fréquence remarquable, en alternances nombreuses avec Schistes lustrés, calcaires et prasinites. Leur contact avec les premiers montre parfois de fines récurrences de lits de gneiss dans le calcschiste, indiquant une liaison stratigraphique normale. Avec les prasinites le passage est souvent insensible, par des prasinites quartzeuses et micacées. Cette association n'implique pas nécessairement que les gneiss résultent du métamorphisme de contact des prasinites : celles-ci, roches éruptives post-paléozoïques, auraient pu dans cette région être injectées de manière prépondérante dans les assises de passage du Paléozoïque aux Schistes lustrés mésozoïques; le métamorphisme alpin postérieur aurait effacé les contacts. Si les gneiss sont paléozoïques, ils appartiennent à une zone où il n'existe habituellement pas de Trias différencié à la base des Schistes

---

(1) *Comptes rendus*, 185, 1927, p. 1204.

lustrés, ainsi que le fait a été constaté par É. Argand pour certaines parties de la nappe VI. A noter que j'ai trouvé près de Bessans, à quelques cents mètres au nord des chalets d'Andagne, des schistes anthraciteux d'aspect carbonifère associés aux micaschistes à grenats d'une de ces lames et voisins d'une écaille de Trias. Mais le fait est isolé et le problème stratigraphique des intercalations de gneiss dans les Schistes lustrés ne me paraît pas résolu.

Cependant les Schistes lustrés n'en doivent pas moins être subdivisés en Haute-Maurienne en plusieurs ensembles.

1. La coupole de gneiss de Bonneval, Paléozoïque de la nappe V, est enveloppée de Schistes lustrés ayant du Trias discontinu mais assez constant à leur base; c'est une série normale.

2. Au-dessus se trouve un énorme amas de serpentine (Vallée de l'Arc en aval de Bonneval, Pointe Regaud, Petite Ciamarella). Sa base est une surface de laminage, car il repose tantôt sur le plus bas, tantôt sur le plus haut des trois termes précédents, et même sur une écaille de Trias superposée au terme supérieur. De nouveaux Schistes lustrés présentant un métamorphisme de contact avec la serpentine surmontent l'amas.

3. Plus haut se trouve la grande masse de ces schistes avec les multiples intercalations de prasinites, gneiss et micaschistes. Si les lames de gneiss sont prétriasiques, on a sur une très grande épaisseur un empilement extraordinaire d'écailles imbriquées. Sinon, la région basale de ce troisième complexe comporte néanmoins une surface de glissement important, car une lame de Trias étiré (cargneules, calcaires, quartzites), située au contact supérieur de la première lame de gneiss ou un peu au-dessus, est visible en plusieurs affleurements reconnus déjà par Marcel Bertrand, près des châlets d'Andagne et au Molard, points distants de 3^{km}. Ce Trias ne pourrait être à sa place, d'après la stratigraphie des nappes pennines, qu'au voisinage de la base de la série des Schistes lustrés et non en intercalation au milieu de cette série.

La digitation de l'Iseran jalonne une surface d'étirement dans une zone plus externe de la nappe des Schistes lustrés [1]. Comme des lentilles de gneiss l'accompagnent, on serait tenté de la raccorder avec celle des deux surfaces ci-dessus qui est située peu au-dessus de la serpentine de Bonneval. Mais le raccord ne peut s'observer, car la lame triasique de l'Iseran a été fragmentée au cours des charriages avec vastes lacunes au glacier du Véfret,

---

(1) *Comptes rendus*, **189**, 1929, p. 859.

et les plis secondaires (postérieurs aux charriages) très irréguliers rendent malaisé le dessin de la correspondance des assises, même à proximité. Quel qu'il soit cependant, *l'existence de plusieurs grandes subdivisions ayant eu un important mouvement relatif est manifeste*, non seulement dans les Schistes lustrés de Haute-Maurienne, mais aussi dans le vaste massif entre Isère et Arc.

GÉOLOGIE. — *Sur le massif de pegmatite écrasée situé au bord sud de la feuille géologique d'Aigurande au* $\frac{1}{80\,000}$. Note de M. **Yang Kieh**, présentée par M. Pierre Termier.

Les publications de MM. G. Mouret et E. Raguin ont montré l'existence de nombreux gisements de mylonites dans l'ouest du département de l'Allier et dans le nord de la Creuse et de la Haute-Vienne. Les gisements signalés par eux sur la feuille d'Aigurande sont les suivants : Combrand, Villemalard, Le Courtioux, Grand-Pras, Les Valettes, La Villatte, Le Ris, Colondannes, Saint-Léger-Bridereix, La Fresse, Moulin de Chansau et Vareilles [1].

Aux vacances dernières j'ai parcouru, tout le long du bord sud de cette feuille, une zone cartographiée comme un massif constitué uniquement de granulite. En réalité il y a plusieurs massifs à facies très différents les uns des autres. L'un d'eux, le plus à l'Est, faisant l'objet de cette Note, est formé entièrement d'une roche leucocrate à gros grain, broyée, que l'on peut désigner sous le nom de « pegmatite écrasée »; elle contient localement des roches filoniennes dont l'origine postérieure n'a aucun rapport magmatique avec la pegmatite considérée.

Ce massif pegmatitique occupe une bande d'environ 40^{km} de long sur 5^{km} de large, qui va de l'extrême est de la feuille jusqu'à la frontière de la Haute-Vienne. Il est limité à l'Est par un massif granitique, indiqué sur la carte géologique, et à l'Ouest par un massif gneisso-granitique ou granulitique [2]; au Nord, se trouve le Plateau d'Aigurande composé d'une grande complexe de roches : gneisso-micaschistes avec des intercalations

---

(1) Mouret, *Comptes rendus*, **179**, 1924, p. 1416. — Mouret et Raguin, *Ibid.*, **182**, 1926, p. 228. — Raguin, *Bull. Serv. Carte géol. France*, **29**, 1925-1926, p. 218 et 220; **30**, 1927, p. 459 et 463.

(2) Mouret, *Bull. Serv. Carte géol. France*, **28**, 1923-1924, p. 146.

d'amphibolites, et au Sud, le massif granitique de Guéret où les grandes lignes de dislocations sont orientées, soit NNE (Grand Sillon houiller), soit NNW (Faille d'Argentat).

A cause de l'écrasement tectonique, la fausse stratification de ce massif est bien marquée, avec une direction générale E.-W., le pendage, toujours raide (de 80 à 85°), est orienté vers le Sud, sauf immédiatement au nord de Bourg d'Hem. Par conséquent, ce massif pegmatitique présente, tant au point de vue pétrographique que tectonique, des caractères très différents de ceux des massifs voisins.

En outre, certaines particularités méritent d'être décrites spécialement; les pressions tectoniques se sont manifestées dans une direction unique et leur intensité s'accroît graduellement du Sud vers le Nord; autrement dit, la mylonitisation débute dans la zone la plus méridionale et s'accentue progressivement vers le Nord, où est atteint le degré maximum de laminage. On trouve ainsi, en partant du Sud, d'abord de la roche à peine broyée, mais en avançant un peu vers le Nord, le laminage est très facile à observer, puis, vers la vraie zone de broyage, paraît la mylonite à texture parfaitement gneissique que l'on peut confondre avec des gneiss véritables. Ensuite vient une zone profondément comprimée, la schistosité devient extrêmement fine et l'aspect de la roche initiale est entièrement méconnaissable. Enfin une croûte bordière dont l'épaisseur ne dépasse guère quelques mètres, se compose de purée mylotinique, son aspect est celui d'une cornéenne jaunâtre ou gris-noirâtre (roche métamorphique de contact), très fine, très compacte et sans schistosité. On a donc une très belle représentation de mylonitisation croissante.

Par l'examen longitudinal de ce massif, on peut établir la continuité des cinq zones citées ci-dessus, en passant par les différentes localités où des mylonites avaient déjà été signalées. Sur le méridien du Bonnat, à 2^{km} au sud de cette commune, apparaît la zone de mylonites pegmatitiques qui se continue vers l'Ouest jusqu'au Bourg d'Hem; un affleurement particulièrement typique et facile à observer se trouve à l'est du village de Chanteloube.

Au nord du bourg d'Hem, apparaît un long affleurement d'amphibolites écrasées à faciès partiellement dioritique à gros grain. Ce secteur, de 7^{km} de long, offre un intérêt pétrographique et tectonique particulier, à cause des perturbations qui s'y manifestent. Il semble que cette grosse masse amphibolitique, très résistante, soit montée de la profondeur lors du soulèvement de massif pegmatitique, une dislocation secondaire entre ces deux masses paraît connexe de ce mouvement. Dans ce secteur amphibolitique, on ne

trouve plus les dernières zones de mylonites, les plus écrasées, qui sont propablement cachées sous les amphibolites. Dans la masse de celles-ci, il y a en effet des bandes pincées de mylonites pegmatitiques, très laminées, identiques aux roches qui se trouvent aux deux extrémités de la zone amphibolitique. Par exemple, sur la croupe du village de Guémontet (800^m au nord-ouest du bourg d'Hem), une bande (150^m de large et 500^m de long) de mylonites fortement comprimées se présente en une fausse couche très redressée qui plonge à 85° vers WSW. Cette bande est bordée à l'Est par une autre constituée d'amphibolites également plus ou moins écrasées, et montrant les mêmes caractères tectoniques. Ce régime de sectionnement de la grande zone amphibolitique s'observe plusieurs fois vers l'Ouest de cette localité.

Plus loin encore vers l'Ouest, la série des mylonites apparaît normalement et d'une façon continue, en suivant l'allongement général du massif pegmatitique. Sa terminaison occidentale se fait d'une manière confuse dans le massif gneisso-granitique d'Arnac d'une part, et le massif granulitique de Vareilles de l'autre.

GÉOLOGIE. — *Découvertes paléontologiques dans le Cambrien et le Silurien des monts de Lacaune au nord de la Montagne Noire.* Note de M. **Marcel Thoral**, présentée par M. Pierre Termier.

Le massif de gneiss et de micaschistes de l'Espinouze et du Caroux, à la pointe sud du Massif central, est entouré d'une large ceinture de terrains primaires dont font partie : au Sud, la Montagne Noire, bien connue grâce aux travaux de De Rouville, Bergeron et J. Miquel, au Nord, les monts de Lacaune, qui sont limités par les hautes vallées de l'Agout et de la Rance, affluents du Tarn.

Bergeron n'a consacré aux monts de Lacaune que quelques Notes très sommaires et quelques pages éparses dans son beau Mémoire sur la Montagne Noire (¹).

La carte géologique des monts de Lacaune fut dressée par lui surtout d'après les analogies lithologiques que présentent les divers terrains cambriens et siluriens de cette région avec ceux, si bien définis, de la Montagne

(¹) J. Bergeron, *Étude géol. du massif ancien situé au sud du Massif central* (*Annales Sc. géol.*, **22**, p. 889, *passim.*).

Noire. Les seuls documents paléontologiques qu'il y a découverts et les seuls connus jusqu'à ce jour sont : un Trilobite incomplet du genre *Barrandia* (Arenig), deux *Orthoceras* (Gothlandien).

Comme Bergeron l'a indiqué sur ses cartes, le Cambrien et le Silurien se répartissent en zones anticlinales et synclinales dirigées du Nord-Est au Sud-Ouest, mais avec des complications tectoniques bien plus nombreuses qu'il ne le signale.

CAMBRIEN. — La zone axiale des anticlinaux est constituée par des calcaires que Bergeron rapporte au Géorgien, mais qui sont probablement les équivalents des calcaires à *Archæocyathus* de l'Acadien inférieur de la Montagne Noire. Des schistes jaunâtres, parfois lie de vin, qui se débitent, sur les talus, en menues plaquettes, se superposent à ces calcaires. A 2^{km} environ à l'est de Murat-sur-Vèbre, près de la ferme de Gayrargues, ils renferment des Trilobites dont l'état de conservation, à part quelques exceptions, est en général assez mauvais. J'y ai reconnu : *Paradoxides* cf. *rugulosus* Corda, *P.* cf. *mediterraneus* Pomp., *Agraulos* sp type moyen entre *A. longicephalus* Hicks et *A. ceticephalus* Bar., *Conocoryphe Heberti* M.-Ch. et Berg., *C. Heberti* M.-Ch. et Berg. var. *coronata* Miquel *in litt.* (cette forme est intermédiaire entre *C. Heberti* type et *Ctenocephalus coronatus* Bar.). Il existe, en avant de la glabelle, une petite protubérance ponctuée, exagération du bourrelet compris entre la rainure antérieure du céphalothorax et la glabelle.

Ces déterminations et celles qui suivent ont été faites à l'aide des collections de la Faculté de Montpellier et de plus M. Miquel a bien voulu les vérifier. Ces fossiles datent l'Acadien. Leur association qui se retrouve dans la Montagne Noire semble préciser l'Acadien moyen.

L'Acadien supérieur et le Potsdamien, formés surtout de schistes psammitiques, sont sans fossiles connus. J'ai cependant découvert dans ces schistes un banc renfermant de petits Brachiopodes écrasés des genres *Discina* et *Obolella*.

SILURIEN : *a. Tremadoc.* — Le sous-étage de Tremadoc est largement représenté par des schistes qui paraissent plus métamorphiques que ceux du Cambrien. A leur base se voient des grès siliceux; dans leur partie moyenne ils prennent le faciès bien connu des schistes crayons et renferment des nodules siliceux dont la taille varie de 1^{cm} à 50^{cm} montrant souvent la structure *cone in cone*.

Le Tremadoc occupe de larges et longues zones dirigées vers le Nord-Est; il est souvent en contact anormal d'origine tectonique avec l'Acadien.

L'affleurement le plus intéressant est celui qui passe au nord-est de

Murat-sur-Vèbre. Il est affecté de nombreux plis et lardé de filons de quartz. La vallée du Dourdou est, à ce point de vue, fort instructive. La ligne de contact entre Tremadoc et Acadien est marquée dans la partie sud de cet affleurement par une série de points d'eau.

J'ai trouvé dans les nodules : *Symphysurus Sicardi* Berg., *Euloma Filacovi* M.-Ch. et Berg., *Niobe Lignieresi* Berg., *Niobe* sp., *Dikelocephalina Barroisi* M.-Ch. et Berg., *D. Villebruni* Berg., *Orthoceras* cf. *atavum* Brœg., *Orthoceras* sp., *Bellerophon* cf. *Œhlerti* M.-Ch. et Berg., tous caractéristiques du Tremadoc moyen; *Asaphelina Miqueli* Berg., *Barrandia* sp. du Tremadoc supérieur.

Dans les schistes mêmes, j'ai recueilli un bel exemplaire d'*Asaphelina Miqueli*, quelques *Hyolithes* sp. et toute la série des empreintes problématiques signalées déjà dans la Montagne Noire sous les noms de *Arenicolites*, *Bilobites*, *Cruziana*, *Ripple-Marks*.

Dans le sud des monts de Lacaune, je ne connais pas, jusqu'à présent, de terrains primaires supérieurs à ceux du Tremadoc, le Houiller excepté. Au Nord, à la colline d'Escripy, Bergeron a signalé des grès qu'il rapporte à l'horizon du *grès armoricain*, mais dont l'âge demande encore confirmation.

b. Gothlandien. — Cet étage n'était signalé qu'à la base de la colline d'Escripy; j'en ai découvert un autre affleurement à la colline de Cabrières où il est plus apparent et plus fossilifère. Il comprend des schistes très ampéliteux renfermant de grands nodules en amande, aplatis, qui m'ont fourni de nombreux *Orthoceras* sp. et *Cardiola interrupta* Bar. typique.

En résumé, le Cambrien et le Silurien des monts de Lacaune sont plus fossilifères qu'on ne le pensait puisque j'y ai découvert : 1° une faune de l'Acadien entièrement nouvelle pour la région; 2° une faune du Tremadoc qui y était inconnue aussi, sauf le fragment de *Barrandia* signalé par Bergeron; 3° un nouveau gisement de Gothlandien à *Cardiola interrupta*.

Enfin les genres et espèces découverts dans les monts de Lacaune sont tous connus dans la Montagne Noire.

OCÉANOGRAPHIE. — *Cônes de tourbillonnement liquides océaniques isothermes.* Note (1) de M. **J. Thoulet.**

Les graphiques de densimétrie océanique en profils longitudinaux et surtout ceux se rapportant particulièrement à la température *in situ* θ

---

(1) Séance du 18 novembre 1929.

signalent d'une façon très nette, en deux localités l'une près de Taïti, dans le Pacifique, l'autre voisine de l'île Tristan da Cunha, dans l'Atlantique sud, l'existence de phénomènes particuliers qu'on semble autorisé à désigner sous le nom de cônes de tourbillonnement liquides océaniques isothermes. Ils ont été reconnus par moi en chacune de ces localités en traduisant en graphiques les mesures effectuées par le *Challenger* pendant sa mémorable campagne à travers les divers océans. On a tout lieu de supposer qu'ils doivent se rencontrer en nombre plus considérable au-dessus du lit marin tout entier. On trouvera plus loin leurs énormes dimensions à travers les régions abyssales ainsi que leurs diverses autres caractéristiques, pour autant qu'on les déduit d'une étude aussi sommaire que celle qui en est faite et qu'il est possible d'en faire actuellement, d'après les données notoirement insuffisantes récoltées sur place.

Si l'on trace une section océanique thermique verticale s'étendant de la surface jusqu'au sol en des points suffisamment rapprochés les uns des autres, on remarque que les isothermes relativement voisines de cette surface sont disposées en lignes horizontales à peu près parallèles et plus ou moins ondulées. A une température de 2° C. pour le cône de Taïti et de 3° C. pour celui de Tristan da Cunha, la couche isotherme prend localement une forme conique sur une hauteur véritablement gigantesque à travers les couches ambiantes plus froides. Une courbe-nappe isotherme sert d'enveloppe à ces cônes.

D'après l'étude plus détaillée à laquelle j'ai pu me livrer du plongement réciproque en leur rencontre mutuelle des deux courants opposés Kurosio et Sivosio sur les côtes orientales du Japon, le phénomène s'expliquerait par la rencontre de deux courants de sens opposé, de σ_θ, de θ et de vitesses différentes, dont l'un serait peut-être une colonne thermique plus chaude mais sursalée par évaporation descendant de la surface. Le modelé du fond a sans doute lui aussi une influence sur ces cônes. Le phénomène, dans son ensemble s'appliquerait même à la météorologie aérienne et, à ce titre, il mériterait d'être l'objet d'une étude appuyée de mesures prises sur place plus nombreuses que celles qui étaient à ma disposition. Les graphiques sur lesquels il s'appuie seraient devenus plus rigoureux et le présent travail serait autre chose que la première indication de très importants problèmes.

Les caractéristiques des deux cônes observés sont les suivantes :

Cône de Taïti limité par l'isotherme $\theta = 2°,0$. — Pacifique équatorial, au nord de Taïti : St. 270 (2°34′N-149°9′W) et St. 272 (3°48′S-152°56′W). Distance entre les deux stations : 420 milles. θ moyen superficiel : 26°,0 C. Direction : NE-SW.

Profondeur moyenne de l'Océan : 4900m. Nature du fond : globigérines et radiolaires; volcanisme.

Base supérieure : profondeur, 2560m; diamètre, 480 milles; $\theta = 2^\circ,2\text{-}2^\circ,1$.

Pointe inférieure tournée vers le bas : profondeur, 3650m; hauteur totale du cône, 1100m.

Eau ambiante autour du cône : $\theta = 1^\circ,8$ C.

Cône de Tristan da Cunha limité par l'isotherme $\theta = 3^\circ,0$ C. — Atlantique sud. Stations limites superficielles : St. 331 (37°48′S-30°20′W). St. 134 (36°12′S-12°16′W). Distance entre les deux stations : 840 milles. θ moyen superficiel : 15°,0 C. Direction : W-E.

Profondeur moyenne de l'Océan : 3700m. Nature du fond : globigérines et volcanisme.

Base supérieure du cône : profondeur, 1100m; diamètre, 350 milles; $\theta = 3^\circ,1$ C.

Pointe inférieure tournée vers le bas : profondeur, 3500m; hauteur totale du cône, 2460m.

Eau ambiante autour du cône : $\theta = 2^\circ,7\text{-}2^\circ,8$.

Il n'y a pas une seule de ces caractéristiques qui n'intéresse un des grands problèmes de la circulation abyssale.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Protéolyse et protéogénèse chez les plantes ligneuses au cours de l'été et de l'automne.* Note de MM. **R. Combes** et **M. Piney**, présentée par M. Molliard.

Nous avons antérieurement étudié [1] les variations quantitatives qu'éprouvent les substances azotées de nature protéique et les substances azotées solubles pendant l'hiver, le printemps et le début de l'été, dans les différents organes d'une plante ligneuse, et nous avons tiré de cette étude des conclusions relatives aux phénomènes de protéolyse et de protéogénèse qui ont lieu dans les tissus au cours de la période considérée. Ces recherches ont été poursuivies en vue de réunir des renseignements de même ordre sur le reste de la période active de végétation, été et automne, et plus particulièrement sur la période au cours de laquelle se produit le jaunissement des feuilles.

Elles ont porté sur la même plante, le Hêtre âgé de 3 à 4 ans, et ont

---

[1] R. Combes et M. Piney, *Comptes rendus*, 188, 1929, p. 79.

été réalisées avec une technique identique, chaque analyse utilisant quarante jeunes plantes.

Les résultats des dosages effectués, exprimés en milligrammes, et rapportés à 100g de substance sèche, sont réunis dans le tableau ci-dessous; y figurent également les rapports des quantités d'azote protéique aux quantités d'azote soluble, calculés d'après ces résultats.

		27-7.	26-8.	27-9.	17-10.	31-10.	7-11.	14-11.	28-11.	26-12.
Feuille.	Az prot..	1918	1821	1664	1483	1332	970	967	–	–
	Az sol...	85	162	141	202	179	296	227	–	–
	Rapport.	**22,36**	**11,22**	**11,79**	**7,31**	**7,44**	**3,27**	**4,24**	–	–
Tige...	Az prot..	520	596	689	701	792	790	609	700	817
	Az sol...	79	104	109	126	136	228	214	245	236
	Rapport.	**6,55**	**5,71**	**6,32**	**5,52**	**5,81**	**3,45**	**2,84**	**2,86**	**3,84**
Racine.	Az prot..	450	419	482	563	570	596	447	496	498
	Az sol...	86	117	121	122	119	205	214	245	253
	Rapport.	5,20	3,58	3,98	4,62	476	2,91	2,08	2,02	1,97

Ces variations des deux formes de substances azotées, interprétées en tenant compte des variations qu'éprouve parallèlement l'ensemble de la substance sèche [1], permettent de tirer les déductions suivantes :

1° Dans les feuilles, pendant toute la dernière période de leur existence, d'août à novembre, les tissus perdent de l'azote protéique; cette perte, nettement mise en évidence dans le tableau ci-dessus, est plus accusée encore que ne l'expriment ces résultats (rapportés à 100g de substance sèche), car, pendant la période étudiée, la quantité absolue de la substance sèche constituant les feuilles subit elle-même une diminution continue. Les phénomènes de protéolyse dominent donc notablement ceux de protéogénèse. Pendant le même temps se produit une baisse régulière de l'azote total, qui témoigne de l'émigration vers les organes vivaces d'une partie des produits de la protéolyse. L'accumulation de l'azote soluble, discontinue au cours des quatre mois envisagés, mais cependant assez considérable pour l'ensemble de la période, montre que l'émigration est insuffisamment active pour évacuer hors des feuilles les produits de la protéolyse aussi vite qu'ils se forment; il en résulte qu'à la croissance continue du rapport de l'azote protéique à l'azote soluble, constatée au début de la vie des feuilles [2] jus-

---

[1] R. Combes, *Rev. gén. de Bot.*, 39, 1927, p. 54; *Ann. de Physiol. et Physicochim.*, 2, 1927, p. 333.

[2] R. Combes et M. Piney, *loc. cit.*

qu'en juin, fait suite une décroissance discontinue mais très importante dans son ensemble.

Dans la tige et la racine au contraire, du mois d'août au début de novembre, il y a enrichissement en azote protéique; la protéogénèse domine donc dans ces organes. L'arrivée, dans la tige et dans la racine, de l'azote soluble provenant à la fois du sol et des feuilles, assez active dès le mois d'août, quand la protéogénèse est encore très faible ou nulle, détermine une accumulation de cette forme d'azote que marque la baisse brusque du rapport de l'azote protéique à l'azote soluble; le rapport se relève en septembre, puis subit des oscillations provoquées par le fait que l'azote soluble est utilisé dans la protéogénèse plus vite ou moins vite qu'il n'arrive dans les tissus.

Nous retrouvons, avant la chute des feuilles, au milieu de novembre, le phénomène mis en évidence par l'un de nous en 1925 chez cette même plante [1] : perte notable d'azote par tous les organes, et par conséquent évacuation d'azote à l'extérieur, vraisemblablement par les racines. Nos nouvelles recherches montrent que c'est surtout l'azote protéique qui disparaît : la protéogénèse intense dont les organes vivaces sont le siège au cours des trois mois précédents s'arrête donc dès le début de novembre, et il s'établit alors brusquement, dans la tige et la racine, une activité protéolytique comparable à celle qui existe déjà dans les feuilles.

Dans la suite, fin novembre et décembre, les jeunes Hêtres, alors privés de leurs feuilles, reprennent activement de l'azote au sol; l'accumulation a lieu surtout dans la tige, le gain portant en grande partie sur l'azote protéique; une protéogénèse active a donc repris, qui utilise l'azote soluble à mesure qu'il arrive, car le rapport de l'azote protéique à l'azote soluble ne subit que de très faibles modifications.

De juillet à décembre, la protéolyse domine donc dans les feuilles; au contraire, dans la tige et la racine, ce sont les phénomènes de protéogénèse qui l'emportent, sauf toutefois pendant un temps très court, au moment du jaunissement, où une active protéolyse se produit, accompagnée d'évacuation d'azote au dehors; c'est là un phénomène inattendu, dont il reste à établir le déterminisme.

---

[1] R. Combes, *loc. cit.*

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur les alcaloïdes de l'*Anabasis aphylla. Note [1] de M. **A. Orékhoff**, présentée par M. A. Béhal.

L'*Anabasis aphylla* (Chénopodiacées), qui croît à l'état sauvage dans les steppes de la région de la mer Caspienne, ainsi qu'au Turkestan et en Transcaucasie, est connue des indigènes comme étant une plante très vénéneuse; en effet le bétail n'y touche point. Cette plante ne semble pourtant pas avoir fait l'objet d'une étude chimique. Ayant à ma disposition une certaine quantité de cette plante provenant du Turkestan, j'en ai entrepris l'étude, et les premiers essais préliminaires m'ont aussitôt montré qu'elle contenait des quantités notables d'alcaloïdes.

En épuisant la drogue sèche par de l'alcool alcalinisé par l'ammoniaque, on est parvenu à en retirer environ 2,5 pour 100 d'un mélange de bases dont l'une a pu être isolée à l'état de pureté.

Ce nouvel alcaloïde, qui forme la majeure partie du mélange et pour lequel je propose le nom d'*anabasine*, se présente sous forme d'un liquide huileux, légèrement jaunâtre, distillable dans le vide, soluble dans l'eau et entraînable par la vapeur d'eau. Les constantes physiques sont les suivantes : P. Eb. = 145°-146° (sous 15^{mm} de pression), $d_0^{20} = 1,044$; $[\alpha]_D^{20} = -47°21'$. La composition de cette nouvelle base correspond, d'après les analyses, à la formule $C^{10}H^{16}N^2$. Elle donne un picrate $C^{10}H^{16}N^2 . 2C^6H^2(OH)(NO^2)^3$, cristallisant en belles aiguilles jaunes P. F. 205°-207° et un picrolonate P. F. 235°-237°. L'acide silicotungstique donne, même avec des solutions extrêmement diluées de la base, un précipité blanc amorphe.

Les fractions du mélange de bases, distillant vers 200° (sous 15^{mm}), cristallisent par refroidissement, mais le point de fusion peu net du produit semble indiquer que nous avons affaire à un mélange d'alcaloïdes dont la séparation n'est pas encore achevée et dont nous poursuivons l'étude.

---

[1] Séance du 18 novembre 1929.

PATHOLOGIE VÉGÉTALE. — *Un nouvel exemple d'infection bactérienne généralisée chez les végétaux.* Note de M. **G. Nicolas** et M[lle] **Aggéry**, présentée par M. Molliard.

Depuis plusieurs années une Rosacée du Thibet, *Stranvæsia Davidiana* Dec., cultivée en pleine terre au jardin botanique de Toulouse, présente des symptômes inquiétants de dépérissement. A partir de décembre-janvier les feuilles de cet arbuste brunissent, la plupart du temps à leur extrémité, quelquefois sur les bords. Les plages brunes se dessèchent petit à petit, séparées des parties restées vertes par une double marge, jaune à leur contact et rouge plus loin; le reste de la feuille rougit entièrement, se dessèche et tombe. A ces caractères s'ajoute souvent la panachure des feuilles, qui se manifeste déjà sur les jeunes dès le mois d'octobre. La chute n'intéresse pas seulement les feuilles de l'année précédente, car de jeunes feuilles récemment formées présentent, au début de mai 1929, les symptômes indiqués plus haut (brunissement et panachure) et tombent. Les fleurs, qui apparaissent au début d'avril, restent presque toutes à l'état de boutons, sans pouvoir s'épanouir; elles tombent et l'extrémité des rameaux et des inflorescences se dessèche; seules quelques-unes s'ouvrent et donnent des fruits dont, en général, une seule graine se développe complètement. Ces symptômes traduisent un état de souffrance générale dont nous pensons avoir trouvé la cause.

Nos premières observations orientées dans la recherche d'un champignon parasite sont restées infructueuses, car nous n'avons pas retenu comme coupable un *Monilia* observé, pendant l'hiver 1928, sur les rameaux desséchés et qui serait un simple saprophyte. Par contre, de très nombreuses bactéries vivent dans les feuilles, les rameaux et même dans toutes les parties de la fleur, y compris l'ovaire et les étamines; elles pullulent dans les grains de pollen dont elles gênent et même empêchent la germination.

Frappés par la généralisation de cette infection bactérienne, car les bactéries existent jusqu'à la base des rameaux, loin des feuilles et, ayant déjà eu l'occasion d'en signaler un exemple [1], nous avons eu l'idée qu'elle pouvait provenir des racines. En effet l'appareil radiculaire présente un

---

[1] G. Nicolas et M[lle] Aggéry, *Cerasus caroliniana* Michx., *nouvel exemple d'andromonœcie. Un type nouveau de maladie bactérienne* (*Comptes rendus*, 188, 1929, p. 1693-1695).

aspect très particulier : les racines situées vers la surface du sol sont abondamment ramifiées, courtes, épaisses, rappelant un peu les racines coralloïdes; parmi les autres, les plus grosses portent des nodosités et des chancres, tandis que les radicelles, pourvues elles aussi de petites nodosités, sont excessivement ramifiées et l'extrémité des dernières ramifications est souvent renflée. Toutes ces racines, coralloïdes ou non, renferment des Bactéries dans tous les tissus, jusque dans les vaisseaux.

Leur présence n'y est pas normale. M. W. Smith, qui cultive *Stranvæsia Davidiana* depuis plusieurs années au jardin botanique d'Edimbourg (Écosse), a bien voulu, sur notre demande, en examiner les racines; il n'y a observé ni déformation coralloïde, ni nodosités, ni Bactéries. On peut donc admettre que celles-ci, saprophytes du sol, pénètrent dans les racines, gagnent par les vaisseaux du bois toute la partie aérienne de l'arbuste où elles provoquent les désordres indiqués plus haut.

Nous avons pu cultiver ces Bactéries, tant par prélèvements dans les racines que dans les feuilles, sur différents milieux (gélatine, gélose, G. S. P., Pomme de terre, Carotte, fond d'Artichaut). Sans nous arrêter à leur identification, ce qui nous paraît impossible du fait de leur polymorphisme, voici quelques-uns de leurs caractères morphologiques et physiologiques : ce sont de petites cellules isolées ou associées en chapelets de 2 à 4 ou même groupées 4 par 4, côte à côte; colorables par le violet de gentiane, elles liquéfient la gélatine en cylindre, ne verdissent pas immédiatement le fond d'artichaut, mais seulement au bout de 15 jours; elles prennent le Gram.

N'ayant à notre disposition qu'un seul *Stranvæsia* contaminé, il ne nous a pas été possible de tenter des infections expérimentales. Malgré ce défaut de preuve certaine, nous avons tout lieu de croire, du fait de la présence des Bactéries dans toutes les parties de l'arbuste, qu'elles sont réellement les responsables du mal.

Il est permis de se demander, d'après les deux types nouveaux d'affection bactérienne du *Cerasus caroliniana* et du *Stranvæsia Davidiana*, si certains cas de dépérissement des arbres fruitiers, attribués suivant les auteurs à des causes très variées, n'auraient pas une origine bactérienne. Les observations de M. L. Rives [1] sur l'Abricotier viendraient à l'appui de cette hypothèse.

---

[1] L. Rives, *Sur les causes de dépérissement de l'Abricotier par apoplexie* (*C. R. Ac. Agriculture*, 15, 1929, p. 76-83).

BIOLOGIE GÉNÉRALE. — *Sur le phénomène de modification de l'atteinte toxique des* Convoluta *en fonction de leur groupement.* Note de M. **J. André Thomas**, présentée par M. Desgrez.

Nous avons étudié antérieurement les modalités du phénomène de modification de l'atteinte toxique des *Convoluta Roscoffensis*, dont la survie, le comportement et les tropismes varient soit dans le sens de la protection, soit de la sensibilisation en fonction de leur groupement dans de petites quantités de solution de divers alcaloïdes à des concentrations variées ([1]). Nous avons cherché depuis à préciser quelques-unes des conditions de ces expériences en faisant agir 2^{cm^3} d'une même solution d'éphédrine dans l'eau de mer respectivement sur un millier et une cinquantaine de *Convoluta Roscoffensis* en verres de montres semblables et couverts ([2]). Les *Convoluta*, même massés, ne peuvent pas, bien entendu, dans les conditions où nous nous sommes placé épuiser l'alcaloïde ou faire baisser sa concentration au-dessous de la dose toxique.

Ce phénomène ne dépend-il pas de la réaction ionique du milieu? Par exemple les *Convoluta* groupées en grand nombre ne diminuent-elles pas la toxicité de l'alcaloïde en acidifiant ce milieu? Mais, grâce à leurs algues vertes symbiotes, elles jouissent, à la lumière, de l'assimilation chlorophyllienne; elles tendent au contraire à alcaliniser le milieu, et d'autant plus qu'elles sont plus nombreuses et moins intoxiquées.

Dans l'éphédrine 10^{-3} (pH de l'eau de mer) les *Convoluta* perdent immédiatement leurs tropismes et sont progressivement intoxiquées jusqu'à la mort qui survient en 5 heures environ. Or le pH de la solution décroît de même progressivement de 8,2 à 7,3 environ. Les *Convoluta* éparses subissent la même intoxication mais vivent un peu plus longtemps (inversion de l'effet de groupement). Le pH reste voisin de 8. A 10^{-4}, les *Convoluta* groupées restent normales dans l'ensemble et peuvent survivre au moins 5 jours, le pH, comme celui des témoins d'ailleurs, atteint 8,5-8,8. Les *Convoluta* éparses, au contraire, perdent leurs réactions, sont très ralenties, contractées (pH 8-8,2).

([1]) *Comptes rendus*, **188**, 1929, p. 195-197 et p. 347-349.

([2]) Les résultats de l'intoxication par l'éphédrine sont un peu différents de ceux obtenus l'année dernière. Nous avions d'une part disposé autrement les réactions (petites boîtes de Pétri et verres de montres) pour rendre le phénomène plus apparent (rôle du rapport entre la masse d'individus et la quantité de solution). Nous nous sommes servi d'autre part de *Convoluta* d'un autre gisement : celui de la plage de Roscoff utilisé précédemment étant épuisé.

Mais elles réagissent, en général, contre l'intoxication, récupèrent progressivement leurs tropismes et redeviennent normales (2-5 heures, environ). Le pH est alors égal ou à peine supérieur à celui de l'eau de mer, tandis que celui des témoins atteint 8,5 et même 8,8. Toutefois, l'intoxication progressive reprend le 3e ou le 4e jour jusqu'à la mort avec abaissement corrélatif du pH. A 10^{-5}, enfin, les *Convoluta* groupées ou éparses restent normales, le pH étant 8,5-8,8, et 8,3-8,5. Si l'on abaisse le pH de la solution d'éphédrine 10^{-4} à 7-7,3 par un peu d'acide chlorhydrique dans les verres où les *Convoluta* sont éparses, le phénomène est le même, mais la récupération des tropismes est plus tardive et cependant pas aussi complète. Le pH est, du reste, ramené en 1 heure environ à 8-8,2. A l'obscurité, le phénomène (évalué par la réaction au choc et le comportement) est encore sensiblement le même. Le pH des solutions où les *Convoluta* sont nombreuses est voisin de 7,2-7,4 (témoins et 10^{-4}), celui des solutions où elles sont éparses (témoins et 10^{-4}) est voisin de celui de l'eau de mer.

Si la réaction ionique du milieu peut expliquer le phénomène dans quelques cas simples, elle semble ici n'être surtout que le témoin de l'intoxication.

Divers auteurs ont pensé que des phénomènes de même nature pouvaient être produits par des substances que les organismes libéreraient dans le milieu (substance protectrices de A. Drzewina et Bohn, au moins comme première hypothèse, substance à effet allélocatalytique de Robertson, substances de Allee qui résisterait à l'ébullition, etc.).

Nous avons préparé un lysat de *Convoluta* (3g,85 de *Convoluta* lysés 12 heures dans 30^{cm^3} d'eau distillée, passé sur papier-filtre, limpide, pH = 4,1) et un extrait (11g,4 chauffés une demi-heure à 60° dans 100^{cm^3} d'eau de mer, visqueux, centrifugé 10 minutes électriquement, légèrement jaune vert, pH voisin). Nous avons ajouté III gouttes de lysat ou d'extrait dans les verres à *Convoluta* éparses, versant ou non III gouttes d'eau distillée dans les verres-témoins. On obtient de la sorte une légère survie à 10^{-3} (pH = 77,2) surtout avec le lysat, qu'il soit chauffé une demi-heure au bain-marie à ébullition ou non. A 10^{-4} avec le lysat, il y a retard de l'intoxication ou seulement récupération un peu plus rapide des réactions. Le phénomène n'est le plus souvent que décalé. Mais ce léger gain, plus ou moins marqué, est éphémère, l'intoxication reprenant définitivement, alors que les témoins sont encore subnormaux. Le pH est ramené, là encore, de 7-7,2 à 8-8,3; quelquefois en moins d'une heure. On introduit de même de faibles variations avec du lysat au pH de l'eau de mer ou chauffé. Les différences sont souvent plus faibles avec de l'extrait acide ou alcalin, ou chauffé, ou traité par le chloroforme, même si l'on ajoute à nouveau I goutte d'extrait au début de la reprise de l'intoxication. Toutefois si l'on emploie des substances non spécifiques, comme de l'hémostyl, de l'ascite, de l'extrait globulaire, etc., on ne fait guère qu'ajouter leur toxicité propre. Le phénomène n'est pas différent non plus à l'obscurité, la toxicité paraissant un peu plus considérable. Si, d'autre part, on décante la solution d'éphédrine 10^{-4} de verres où un millier de *Convoluta* groupées est resté normal depuis deux ou trois jours et qu'on la fasse agir sur une trentaine de ces *mêmes Convoluta*,

toutes conditions étant égales, celles-ci ne tardent pas à être progressivemens intoxiquées, puis lysées, alors que le reste témoin groupé dans la même solution demeure normal.

Conclusions. — Dans les conditions où nous nous sommes placé, le toxique n'étant ni épuisé ni atténué, ce phénomène semble relativement indépendant de la réaction du milieu. L'action de substances extraites des *Convoluta* est faible, et ne provoque jamais de modifications comparables à celles créées par le groupement. Il semble qu'on ait surtout affaire à une action d'ordre physique activant ou non celle de substances spécifiques réactionnelles, pouvant agir peut-être dans ce cas particulier sur la perméabilité cellulaire.

MÉDECINE. — *La radiothérapie de l'aérophagie.* Note [1] de M. **Jean Saidman**, présentée par M. d'Arsonval.

L'aérophagie est un syndrome généralement secondaire à des affections gastriques, intestinales ou vésiculaires. Son traitement habituel est celui de l'affection causale, avec en outre des calmants du système nerveux.

Le traitement médicamenteux n'étant pas toujours efficace, nous avons essayé la physiothérapie, en prenant comme base l'action analgésique de la radiothérapie sur certains plexus. On connaît déjà les effets signalés par Nemours-Auguste et Barrieu [2] avec l'irradiation des plexus cardio-aortiques dans l'angine de poitrine.

Nous avons fait des applications sur le plexus solaire et rapportons les résultats d'une expérience portant sur 11 cas où les traitements habituels s'étaient montrés inefficaces : 3 malades présentaient une dyspepsie hypersténique ; 2 une ptose (corrigée par la ceinture) ; 2 un ulcère pylorique (non opéré) et 4 malades, de la périviscérite du carrefour supérieur.

Nous avons essayé deux techniques :

1° L'une massive (avec 4 séances tous les deux jours) de rayons X émis sous une tension de 200 kilovolts et appliqués avec deux portes d'entrée, l'une abdominale au niveau de la région sensible, l'autre dorsale à la hauteur des trois premières vertèbres lombaires. L'énergie mesurée d'après les méthodes ionométriques correspond à 300 unités R par séance, à travers un filtre de $0^{mm},5$ de cuivre et de 2^{mm} d'aluminium.

2° Une autre technique a consisté en séances avec rayon X hebdomadaires,

---

(1) Séance du 18 novembre 1929.

(2) *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 184 et 543.

associées avec la d'Arsonvalisation. Celle-ci a été faite en utilisant, comme électrode abdominale, un ballon compresseur muni d'une feuille d'aluminium. Ce ballon a pour but de réduire l'épaisseur de l'abdomen, de façon à rapprocher le plus possible l'électrode du plexus. Les résultats de la d'Arsonvalisation ont été particulièrement heureux dans les formes accompagnées de périviscérite; dans les cas où il existait en outre de la ptose ou de la dyspepsie atonique, nous avons eu de meilleurs résultats avec l'irradiation de la paroi abdominale, avec l'arc polymétallique, les doses atteignant le double du seuil d'érythème de premier degré.

La technique polyradiothérapique est celle qui nous a donné les résultats les plus rapides. Parmi les 11 malades, 5 ont vu leurs crises disparaître complètement (depuis un an); 4 ont été considérablement améliorés, y compris les deux malades atteints d'ulcère; deux malades n'ont pas été influencés.

La d'Arsonvalisation et l'actinothérapie ont été très bien tolérées. Par contre, les rayons X ont été suivis 4 fois (sur 80 applications) d'un état nauséeux; 12 fois d'une asthénie le jour de la séance; deux fois d'une augmentation transitoire de la douleur. Ces réactions n'ont d'ailleurs pas empêché l'amélioration ultérieure.

La polyradiothérapie n'agit pas seulement d'une façon analgésique; on peut envisager un effet antisécrétoire, car nous avons observé radiologiquement la disparition du liquide d'hypersécrétion à jeun chez 3 malades traités.

M. P. **Wisniewski** adresse une Note intitulée *De l'influence des conditions externes sur la germination des turions du* Stratiotes aloides *L.*

A 15h50m, l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

La Commission chargée de dresser une liste de candidats à la place de Membre non résidant vacante par le décès de M. *Ch. Depéret* présente, par l'organe de M. le Président, la liste suivante :

En première ligne . . . . M. CHARLES NICOLLE.

En seconde ligne, ex æquo par ordre alphabétique . . . . MM. CHARLES CAMICHEL, LUCIEN CUÉNOT, CAMILLE SAUVAGEAU, MAGNUS DE SPARRE.

Les titres de ces candidats sont discutés.

L'élection aura lieu en la prochaine séance.

La séance est levée à $16^h 30^m$.

E. P.

ERRATA.

(Séance du 14 octobre 1929.)

Note de M. *Vâlcovici*, Généralisation du théorème des moments des quantités de mouvement :

Page 564, ligne 24, *au lieu de* du système, *lire* du système rapporté à T_1.

(Séance du 28 octobre 1929.)

Note de M. *Vâlcovici*, Généralisation du théorème de l'énergie :

Page 679, ligne 14, *au lieu de* considéré (S), *lire* considéré (S) rapporté à T_1.

(Séance du 4 novembre 1929.)

Note de M. *Georges Valiron*, Sur les fonctions algébroïdes méromorphes :

Page 730, ligne 3 de la note (1), *au lieu de* relatif, *lire* relatifs.

Page 731, dans la formule de la ligne 19, *au lieu de* φ, *lire* ψ.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Publications périodiques reçues pendant l'année 1928 (*suite*).

Harpenden. — *Rothamsted Memoirs on Agricultural Science.*

London. — British Astronomical Association : *Handbook*, B 742; *Journal*, J 798; *List of members*, L 109 *bis*.

— Chemical Society : *Journal*, M 601.

— Department of Scientific and Industrial Research : *Special Report*, D 129.

— Geological Society : *Geological Literature*, G 244; *List of the Geological Society*, L 112[1]; *Quarterly Journal*, Q 11.

— Geological Survey of Nigeria : *Bulletin*, G 253.

— Institution of Mechanical Engineers : *Proceedings*, P 560.

— Mathematical Society : *Proceedings*, P 569.

— Meteorological Committee to the Air Council : *Annual Report*, A 1753[1].

— Meteorological Office : *Annual Report; Geophysical Memoirs*, M 783; *Monthly weather Report*, M 781; *Observations year Book*, M 781.

— National physical Laboratory : *Collected Researches*, N 25; *Report for the Year*, N 26.

— Royal Astronomical Society : *Geophysical Supplement*, M 1257; *Monthly Notices*, M 1256.

— Royal Institute of British Architects : *Journal*, T 327.

— Royal Institution of Great Britain : *Proceedings*, N 258; *Records*.

— Royal Microscopical Society : *Journal*, T 361.

— Royal Society : *Philosophical Transactions*, P 225; *Proceedings*, A 72; *Year Book*, Y 20.

— Royal Society of Medicine : *Proceedings*, P 603.

— *Chemical News and Journal of Industrial Science*, C 311.

— *East Africa* E, 7[1].

— *Geographical Journal*, G 231.

— *Nautical Almanach and astronomical Ephemeris*, N 73.

— *Quarterly Journal of Pharmacy*.

Manchester. — Literary and Philosophical Society : *Memoirs*, M 627; *Proceedings*, M 627.

Oxford. — Radcliffe Observatory : *Results of Meteorological Observations*, A 2458.

Grèce.

Athènes. — Observatoire national d'Athènes : *Annales*, A 897.

— Société astronomique de Grèce : *Bulletin et revue populaire d'astronomie et de météorologie.*

— *Practica.*

Hongrie.

Budapest. — *Akademiai Ertesitö*, A 319.

Italie.

Acireale. — Accademia degli Zelanti : *Rendiconti e memorie*, A 2573.
Bologna. — *Folia clinica, chimica e microscopica*, L 49.
— *Giornale di bibliografia tecnica internazionale*, G 316[1].
— *Nuovo (il) cimento*, G 348.
— *Scientia*, R 1665.
Catania. — Reale Osservatorio astrofisico di Catania : *Annuario*; *Catalogo astrofotografico internazionale*.
Firenze. — Osservatorio Ximeniano dei Padri delle Scuole Pie : *Pubblicazioni*. P 785[1].
Milano. — Istituto lombardo di scienze e lettere : *Rendiconti*, R 175.
— *Scienze sindacale*
Modena. — Osservatorio geofisico della R. Universita : *Pubblicazioni*, P 783.
Napoli. — Accademia delle scienze fisiche e matematiche : *Atti*, A 2536; *Rendiconto*, R 332.
— Accademia delle scienze e belle arti : *Atti*, A 2548; *Rendiconto delle tornate e dei lavori*.
— *Archivio di scienze biologiche*, A 2236[1].
— *Bulletin volcanologique*, B 2542[2].
— *Rivista di neurologica*, P 760.
Palermo. — Circolo matematico : *Rendiconti*, R 329.
Pisa. — Reale Scuola d'ingegneria : *Publications*.
— Universita toscana : *Annali*, A 1149.
Reggio. — R. Stazione sperimentale per l'industria delle essenze e dei derivati dagli agrumi : *Bollettino ufficiale*, B 659[1].
Roma. — Institut international d'agriculture : *Revue internationale d'agriculture*, B 1902.
— Ministerio dell'arenautica aviazione civile e traffico aereo : *Annuario*, M 926[1].
— Pontificia Accademia delle scienze : *Atti*, A 2538; *Memorie*, M 708.
— Reale Accademia nazionale dei Lincei : *Atti*, A 2546; *Memorie*, A 2546; *Rendiconti*, A 2546.
— Reale ufficio centrale di meteorologia e geophisica italiano : *Annali*, A 1140; *Memorie*, M 702[1].
— Ufficio presagi : *Annali*, A 1140[1].
— *Annali idrologici*.
— *Catalogo astrografico sezione vaticana*.
— *Gazzetta ufficiale del regno d'Italia*.
— *Nuovi annali dell'agricoltura*, A 1131.
Torino. — Reale Accademia delle scienze : *Atti*, A 2547.
Venezia. — Reale Istituto veneto di scienze lettere ed arti : *Atti*, A 2571; *Memorie*, M 706.
— Union géodésique et géophysique internationale. Section d'océanographie : *Bulletin*.

Latvie.

RIGA. — Latvijas Universitates meteorologiskà Instituta : *Darbi*, L 46 *bis*[1].
— Latvijas Universitates : *Raksti*, A 140[3].

Monaco.

MONACO. — Bureau hydrographique international : *Publication spéciale.*
— Institut océanographique : *Bulletin*, B 2015.
— *Résultats des campagnes scientifiques accomplies sur son yacht par Albert Ier prince souverain de Monaco.*
— *Revue hydrographique.*

Norvège.

BERGEN. — Museum : *Årbok*, B 118; *Aarsberetning*, B 118.
— *Norwegian north polar expedition with the « Maud ». Scientific results.*
OSLO. — Norske videnskaps-Akademi : *Forhandlinger i Videnskabs Selskabet i Oslo*, F 93.
— Norwegischer meteorologischer Institut : *Jahrbuch*, N 214.
— *Geofysiske Publikationer*, G 221 *bis.*
— *Norsk matematisk Forenings. Skrifter.*
— *Nordisk statistik tidsskrift.*

Pays-Bas.

AMSTERDAM. — Koninklijke Akademie : *Proceedings of the section of Sciences*, K 81; *Verhandelingen*, V 25.
— Nederlandsche botanische Vereeniging : *Nederlandsch Kruidkundig archief*, N 92.
DELFT. — Commission géodésique néerlandaise : *Travaux géodésiques exécutés aux Pays-Bas.*
GRONINGEN. — Kapteyn astronomical laboratory : *Publications*, P 849.
LEIDEN. — Physical laboratory of the University : *Communications*, C 616.
— Sterrewacht te Leiden : *Annalen*, A 784.
ROTTERDAM. — Bataafsch genootschap : *Nieuwe verhandelingen*, V 34.
'S GRAVENHAGE. — Institut international de statistique : *Bulletin*, B 1020.
— Koninklijke nederlandsch meteorologisch Institut : *Mededeelingen en verhandelingen.*
— Institut international de statistique. Office permanent de statistique : *Bulletin mensuel*, I 254.
— *Archives néerlandaises de physiologie de l'homme et des animaux*, A 2185.
— *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, A 2185.
— *Annuaire statistique du royaume des Pays-Bas.*
— *Jaarcijfers voor het Koniskkrijk der Nederlanden*, J 10[1].
— *Maandstatistiek van den in-uit en doorvoer*, M 2[1].
UTRECHT. — Physiologisches laboratorium der Rijksuniversiteit : *Onderzoekingen*, O 166.

Pologne.

Cracovie. — Académie polonaise des sciences et des lettres : *Bulletin international*, B 2196.

— Polska Akademja Umiejetnosci : *Prace i materialy antropologiczno-archeologicsne i etnograficzne*, M 127; *Prace komisji etnograficzne*; *Prace monograficzne komisji fizograficzne*, *Rozprawig, wydzialu matematyczno przyrodniczego*, R 1741; *Sprawozdania komisyi fisyograficznej*, S 567.

— Société géologique de Pologne : *Annales*.

Lwow.— Société polonaise des naturalistes « Kopernik » : *Kosmos*, K 89[1].

— Université Jean Casimir : *Chronique*, K 99[1].

Poznan. — *Szkoly Akademickie*.

Pulawy. — Institut national polonais d'économie rurale à Pulawy : *Mémoires*, P 27[1].

Varsovie. — Astronomical Observatory of the Warsaw University : *Publications*.

— Institut Nencki : *Travaux*.

— Societas botanicorum Poloniæ : *Acta*, A 134[1].

Société des sciences et des lettres : *Archives de biologie*, A 1287[2]; *Comptes rendus des séances*, C 671.

— Université libre : *Bibliotheca universatis libræ polonæ*, B 281.

— Wolna wszechnica polska : *Sprawosdanie z dziatalnosciw roku akademickim*.

— *Poradnik dla samoukow botanika*.

— *Przeglad radjotechniczny*.

— *Sprawozdania i Prace*.

Portugal.

Coimbra. — Universidade : *Boletim bibliográfico da biblioteca*, B 385 *bis*.

Lisboa. — Academia das sciencias : *Actas das assemblas gerais*, A 78[1].

— Société portugaise des sciences naturelles : *Bulletin*, B 1714.

Porto. — Faculdade de sciencias : *Anais*, A 655[1].

Roumanie.

Bucarest. — Académie roumaine : *Bulletin de la section scientifique*, B 1147.

— Société médicale des hôpitaux : *Bulletins et mémoires*, B 2170.

— Société roumaine des sciences : *Bulletin de chimie pure et appliquée; Bulletin mathématique; Statuts*.

Jassy. — Université : *Annales scientifiques*, A 1121.

(*A suivre.*)